

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

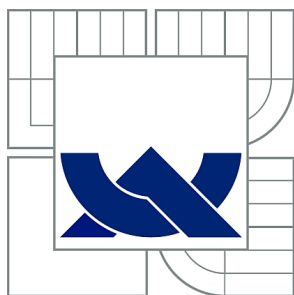
PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH VRSTEV POKRYTÝCH GA ATOMY A
CHARAKTERIZACE JEJICH ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

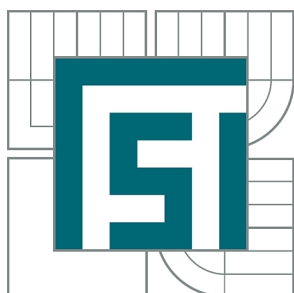
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JAKUB PIASTEK

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH VRSTEV POKRYTÝCH GA ATOMY A CHARAKTERIZACE JEJICH ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ

THE PREPARATION OF GRAPHENE LAYERS MODIFIED BY GA ATOMS AND
CHARACTERISATION OF THEIR ELECTRICAL PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JAKUB PIASTEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jakub Piastek

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností

v anglickém jazyce:

The preparation of graphene layers modified by Ga atoms and characterisation of their electrical properties

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem diplomové práce bude provedení rešeršní studie na téma dopování grafenových vrstev. Student provede sérii depozic Ga na grafenový substrát za různých fyzikálních podmínek (tlak, tok, substrát). Následně bude připravena experimentální aparatura umožňující studium elektrických vlastností grafenové vrstvy v UHV prostředí. Dále budou provedeny měření za účelem charakterizace elektrických vlastností grafenových vrstev pokrytých Ga atomy. Takto modifikované grafenové vrstvy budou analyzovány metodami (např. PPMS, XPS, AFM, SEM, Ramanovou spektroskopií).

Cíle diplomové práce:

- 1) Provedení rešeršní studie na téma dopování grafenových vrstev.
- 2) Depozice Ga na grafenový substrát.
- 3) Příprava experimentální aparatury pro měření elektrických vlastností grafenu s ultratenkou vrstvou Ga.
- 4) Charakterizace povrchových a elektrických vlastností grafenových struktur pokrytých Ga atomy.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem charakterizace elektrických vlastností grafe-nových vrstev pokrytých Ga atomy. Substráty s elektrickými kontakty byly připraveny laserovou litografií a grafenová vrstva byla připravena pomocí metody chemické depozice z plynné fáze (CVD). Experimentálně byla zkoumán posuv Diracova bodu v závislosti na době depozice atomů galia na povrch grafenu. Byl také zkoumán vliv depozice atomárního vodíku na povrch grafenu. Výsledky měření a jejich zhodnocení jsou diskutovány v této práci.

KLÍČOVÁ SLOVA

Grafen, chemická depozice z plynné fáze, laserová litografie, elektrické vlastnosti grafenu, Diracův bod.

ABSTRACT

This masters's thesis deals with the study of electric properties of graphene layers covered by Ga atoms. The substrates were prepared by using laser lithography and the graphene layer was prepared by using chemical vapor deposition (CVD). Dependence of Dirac point location on gallium atoms deposition time and influence of electrical properties of graphene on hydrogen atoms deposition time were studied. Experimental results and their evaluation are discussed.

KEYWORDS

Graphene, chemical vapor deposition, laser lithography, electrical properties of graphene layer, Dirac point.

Piastek, J. *Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

.....

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., za odborné a trpělivé vedení mé bakalářské práce a podnětné návrhy řešení při konzultacích. Dále chci poděkovat Ing. Martinu Buršíkovi, Ph.D., za konzultace a za výrobu expandérů sloužících k snadnému přivedení elektrických kontaktů na vzorek, a Ing. Pavlu Procházkovi, za přípravu grafenových vrstev. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům za podporu nejen při studiu.

OBSAH

Úvod	1
1 Uhlík	3
1.1 Uhlík a jeho vlastnosti	3
1.2 Grafen	3
1.2.1 Struktura grafenu	5
1.2.2 Změna elektrických vlastností grafenu	8
1.3 Výroba grafenu	9
1.3.1 Mechanická exfoliace	9
1.3.2 Chemická exfoliace	9
1.3.3 Teplotní dekompozice SiC	11
1.3.4 Epitaxní růst grafenu	11
1.3.5 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	11
2 Metody využité pro přípravu a analýzu vzorků	15
2.1 Ramanova spektroskopie	15
2.2 Laserová litografie	16
2.3 Molekulární svazková epitaxe	17
2.3.1 Zdroje atomů	17
2.4 Rutherfordova spektroskopie	18
3 Měření elektrických vlastností grafenu	21
3.1 Příprava vzorku	21
3.2 Princip měření elektrických vlastností grafenu	24
3.3 Měření elektrických vlastností v UHV	26
4 Výsledky experimentů	31
4.1 Ramanova spektroskopie	31
4.2 Měření transportu nábojů v grafenu pokrytém Ga atomy	32
4.2.1 Vzorek č. 1	32
4.2.2 Vzorek č. 2	34
4.2.3 Vzorek č. 3	36
4.2.4 Korekce toku částic	38
4.3 Depozice atomárního vodíku na povrch grafenu	40
5 Závěr	43
Literatura	45

Seznam symbolů, veličin a zkratk	49
Přílohy	51

ÚVOD

Objevování nových materiálů je jedna z nejvíce vzrušujících částí technologického a vědeckého výzkumu. Díky novým materiálům přichází nejen nové možnosti, ale také staré problémy mají nová řešení. Nedávný objev grafenu [1] spadá přesně do této kategorie.

Tato práce má v první řadě studovat adsorpci galiových atomů na povrch grafenu a jejich vliv na elektrické vlastnosti grafenové vrstvy. V první kapitole této práce je popsán uhlík a jeho formy, ovšem hlavní pozornost je zde upřena na grafen, jeho výrobu a elektrické vlastnosti. Další kapitola se zabývá stručným popisem jednotlivých metod využitých pro přípravu a analýzu vzorků, využitých k měření elektrických vlastností grafenu.

Praktická část je zaměřena na postup přípravy vzorků na Ústavu fyzikálního inženýrství na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně. Dále je zde popsán princip měření elektrických vlastností grafenu, návrh a sestavení měřicí aparatury, a také návrh základací komory pro urychlení procesu měření. Veškeré návrhy byly namodelovány v 3D využitím programu Autodesk Inventor.

V závěrečné části jsou popsány výsledky měření elektrických vlastností grafenu. Byl zkoumán vliv množství adsorbovaných Ga atomů na povrchu grafenové vrstvy na posuv Dirakova bodu. V této části jsou také popsány výsledky pasivace grafenové vrstvy pomocí atomů H. Pasivace probíhala adsorpcí atomárního vodíku na povrch grafenové vrstvy.







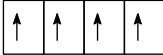




1 UHLÍK

Uhlík je jeden z nejvíce se vyskytujících prvků ve vesmíru a je stěžejním stavebním pilířem organické chemie. Jeho název pochází z latinského „*Carbo*“, což znamenalo dřevěné uhlí. Uhlík je lidem znám již od pravěku, ovšem jako prvek byl objeven až v 18. století.

1.1 Uhlík a jeho vlastnosti

Uhlík je prvek 6A skupiny s počtem dvou valenčních elektronů. Na Zemi uhlík vytváří 2 polymerní modifikace, kterými jsou grafit a diamant.

Díky schopnosti navázání chemických vazeb s různými chemickými prvky je možno získat téměř nelimitované množství struktur založených na uhlíku [2]. Tyto struktury mají různé fyzikální vlastnosti. Systémy tvořené pouze z uhlíkových atomů se mohou vyskytovat v několika formách (grafit, grafen, fullereny, diamant), ve kterých se uhlík může vyskytovat v některém ze tří hybridizovaných stavů [3]. Hybridizované stavy uhlíku jsou sp , sp^2 a sp^3 [4] (Obr. 1.1). U sp^3 hybridizace mohou čtyři elektrony vytvořit jednoduché (σ) vazby s dalšími prvky. U sp^2 hybridizace mohou σ vazby vytvořit pouze tři elektrony a jeden elektron z p orbitalu může vytvořit π vazbu, která spolu s jednou σ vazbou vytváří dvojnou vazbu. Hybridizace sp je typická pro uhlík vázaný trojnou vazbou. Pouze dva elektrony vytváří σ vazbu a další dva elektrony vytváří π vazbu.

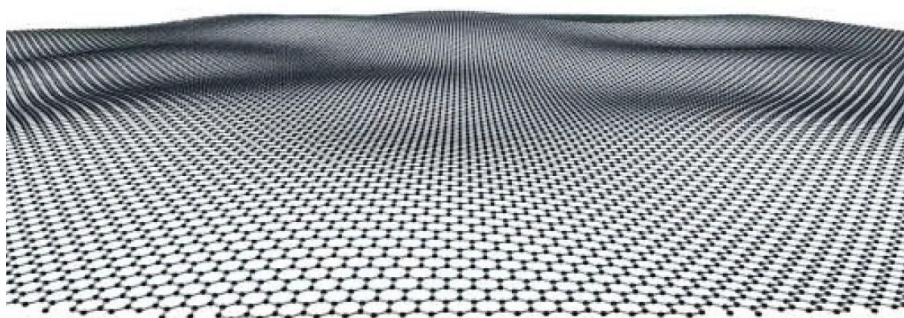
${}^6\text{C}$	sp	sp^2	sp^3
2p 	$p_{y,z}$ 	p_z 	
2s 	sp 	sp^2 	sp^3 
1s 	1s 	1s 	1s 

Obr. 1.1: Schematické zobrazení elektronové konfigurace uhlíku C_6 a jeho hybridizovaných stavů sp , sp^2 a sp^3 .

1.2 Grafen

Grafen je definován jako dvourozměrný krystal tvořený atomy uhlíku [5]. Historicky se jedná o vůbec první dvourozměrný krystal, který byl reálně pozorován [1]. I když

byl již v roce 1947 používán jako základ pro teoretické výpočty elektrických vlastností grafitu fyzikem P. R. Wallacem [6]. Obecně se předpokládalo, že samotný 2D krystal nemůže za pokojových teplot existovat [7]. Takovýto jev by měl být způsoben termálními kmity mřížky, které by měly být větší, než je vzdálenost mezi jednotlivými atomy uhlíku v krystalu. V roce 2004 ovšem Geim a Novoselov na univerzitě v Manchesteru dokázali izolovat první vzorky grafenu za pomoci lepicí pásky [8]. Dokázali tak, že 2D krystal může být stabilní i za pokojových teplot. Stabilita grafenu je zajištěna mírným zvlněním jeho povrchu (obr 1.2). Za tento objev dostali Geim a Novoselov Nobelovu cenu za fyziku v roce 2010.



Obr. 1.2: Znázornění grafenu v metastabilním stavu, které se projevuje mírným zvlněním monovrstvy [9].

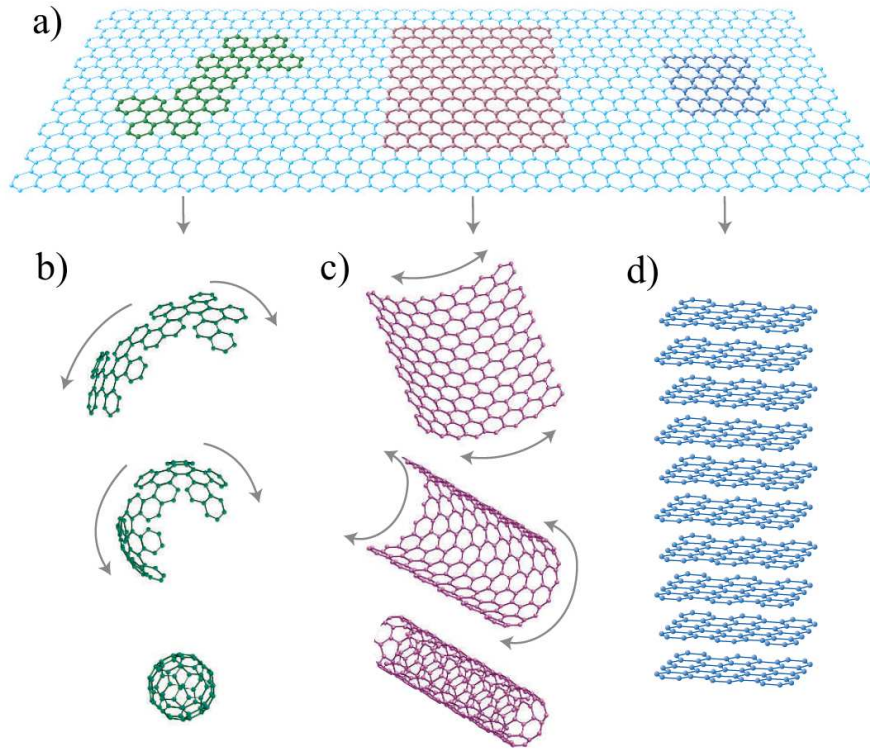
Uhlíkové atomy v grafenu jsou uspořádány do pravidelné šestiúhelníkové struktury a jednotlivé atomy uhlíku jsou vzájemně vázány kovalentními vazbami. Kovalentní vazby jsou velmi pevné, což dává grafenu unikátní mechanické vlastnosti [10]. Tyto vazby se vytváří mezi s a dvěma p orbitaly, ležící v rovině krystalu. Ovšem p orbital orientovaný kolmo k rovině krystalu vede ke vzniku π pásů, které ovlivňují elektrické vlastnosti grafenu [11].

Grafen a jeho elektrické vlastnosti hrají nepostradatelnou roli pro porozumění elektrických vlastností struktur, které je možno získat modifikací grafenové vrstvy. Mezi tyto struktury patří:

- **Fullereny C_{60}** - jedná se o molekuly, kde jsou atomy uhlíku uspořádány do tvaru koule a vytváří tak 0D krystaly. Fullereny je možno získat nahrazením některých šestiúhelníkových tvarů pětiúhelníkovými, což způsobuje zaoblení struktury (viz Obr. 1.3 b)).
- **Uhlíkové nanotrubic** - tyto molekuly vznikly sbalením grafenu v daném směru a následným navázáním krajů grafenové struktury k sobě. Tím je získán 1D krystal tvořený atomy uhlíku (viz Obr. 1.3 c)).
- **Grafit** - Jedná se o 3D krystal tvořený atomy uhlíku. Jednotlivé vrstvy grafenu jsou naskládány nad sebou a vzájemně vázány van der Waalsovými silami (viz

Obr. 1.3 d)).

Další strukturou uhlíku je diamant. Ten ovšem nelze z grafenového precipitátu vytvořit.



Obr. 1.3: a) Grafenová vrstva jako základ pro uhlíkové krystaly, které je možno získat její modifikací, b) 0D struktura fullerenu C_{60} , c) 1D struktura uhlíkových nanotrubic, d) 3D krystal grafitu [1].

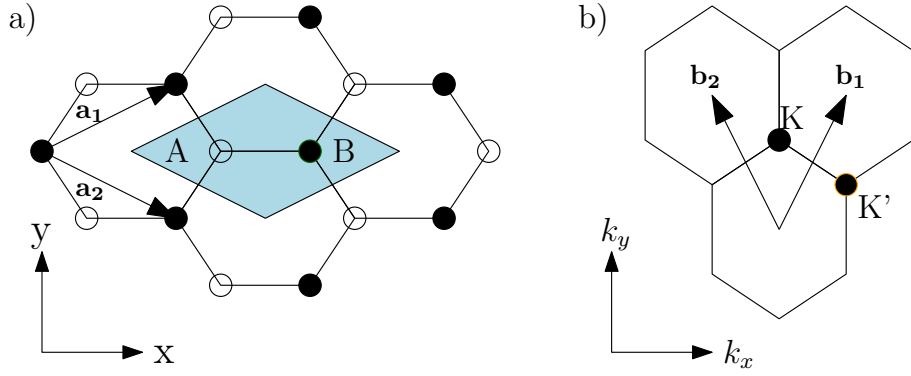
1.2.1 Struktura grafenu

Jednotková buňka v krystalové struktuře grafenu obsahuje dva krystalograficky ekvivalentní atomy A a B (Obr. 1.4). Pro vektory reálné mřížky platí:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{3}{2}a \cdot \mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \mathbf{e}_y, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{3}{2}a \cdot \mathbf{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \mathbf{e}_y, \quad (1.2)$$

kde $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ je vzdálenost mezi nejbližšími sousedními atomy, \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 jsou bazální vektory krystalové mřížky a \mathbf{e}_x a \mathbf{e}_y jsou jednotkové vektory kartézské soustavy souřadnic.



Obr. 1.4: a) Schéma grafenové hexagonální mřížky v reálném prostoru. Mříž obsahuje dva atomy uhlíku (A a B) na elementární buňku b) první Brillouinova zóna reciproké mřížky [12].

S krystalovou mřížkou souvisí reciproká mřížka následujícími vztahy a jsou tak získány vektory reciproké mřížky:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \cdot \mathbf{e}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \cdot \mathbf{e}_y, \quad (1.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{3a} \cdot \mathbf{e}_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \cdot \mathbf{e}_y, \quad (1.4)$$

kde \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 jsou bazální vektory reciproké mřížky a \mathbf{n} je jednotkový vektor kolmý na rovinu definovanou vektory \mathbf{e}_x a \mathbf{e}_y .

Unikátní elektrické vlastnosti grafenu lze vidět z grafického zobrazení pásové struktury (Obr. 1.5). Vodivostní a valenční pás se dotýkají na úrovni Fermiho energie v bodech na hranicích Brillouinovy zóny K a K' , které se nazývají Diracovy body. Pozice těchto bodů v reciprokém prostoru je vyjádřena vektory reciproké mřížky \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 . S ohledem na zobrazení pásové struktury může být grafen klasifikován jako polovodič s nulovým zakázaným pásem nebo jako polokov s nulovým překrytím.

Matematický popis pásové struktury grafenu dává vztah [14]

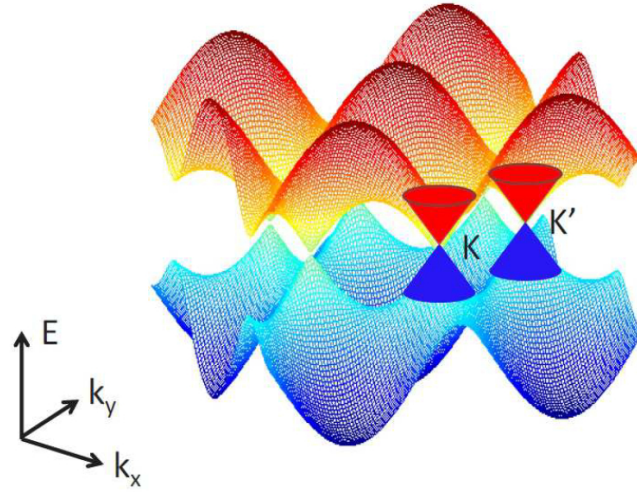
$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k), \quad (1.5)$$

kde t je přeskoková energie k nejbližšímu sousednímu atomu, t' je přeskoková energie k druhému nejbližšímu sousednímu atomu a $f(k)$ je definováno vztahem:

$$f(k) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right), \quad (1.6)$$

kde k_x a k_y reprezentují x -ové a y -ové části vlnového vektoru \mathbf{k} .

Znaménko plus v rov. 1.5 se týká vodivostního pásu grafenu a znaménko minus se týká valenčního pásu grafenu.



Obr. 1.5: 3D zobrazení energie elektronů v grafenu v závislosti na vlnových vektorech k_x a k_y . Dirakovy kužely se nachází v obou bodech (K i K') Brillouinovy zóny [13].

Pro oblasti blízké Diracovu bodu je vlnový vektor \mathbf{k} dán vztahem:

$$\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}, \quad (1.7)$$

kde $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$, a poté dostaneme jednodušší vztah:

$$E_{\pm} = \pm v_f \hbar |\mathbf{q}|, \quad (1.8)$$

kde v_f je Fermiho rychlost, která je dána vztahem:

$$v_f = \frac{3ta}{2\hbar} \cong 1 \cdot 10^6 \text{ms}^{-1}. \quad (1.9)$$

Lineární závislost energie na vlnovém vektoru je rozdílná od obvyklé kvadratické závislosti:

$$E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m^*} = \frac{(\hbar|\mathbf{k}|)^2}{2m^*}, \quad (1.10)$$

kde m^* je efektivní hmotnost nosičů náboje a \mathbf{p} je hybnost.

Vlastnosti nosičů částice téměř tak dokonale imitují relativistické částice s nulovou klidovou hmotností. Takovéto elektrony se nazývají Diracovy fermiony a jejich chování připomíná chování fotonu:

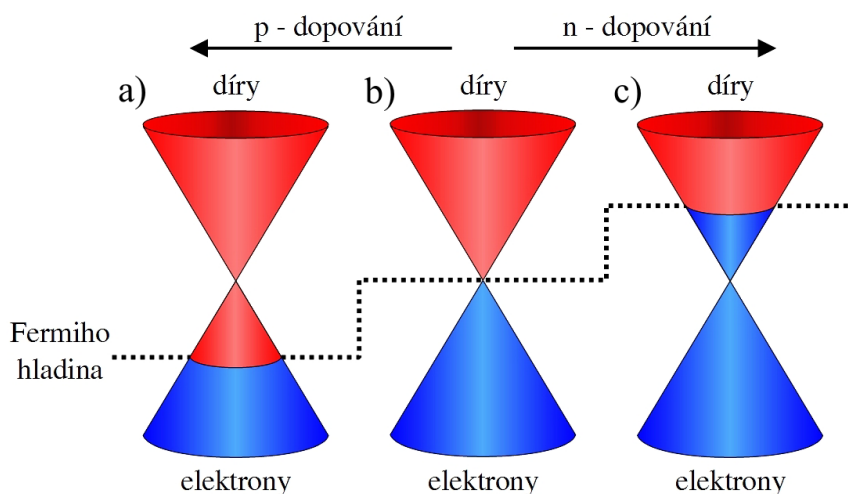
$$E = \hbar c |\mathbf{k}|, \quad (1.11)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Proto je nutné místo použití Schrödingerovy rovnice používat Diracovu rovnici pro interakci nosičů náboje s krystalovou mřížkou.

Takovéto částice lze díky jejich vlastnostem využít k různým relativistickým experimentům, jako je například Kleinův paradox [15].

1.2.2 Změna elektrických vlastností grafenu

V případě dokonalé grafenové vrstvy leží Fermiho hladina přímo mezi vodivostním a valenčním pásem. Zvýšíme-li, nebo snížíme, hladinu Fermiho meze, lze měnit v grafenu typ vodivosti. Snížením Fermiho hladiny dochází k p-dopování a získáváme děrovou vodivost, kdežto zvýšením hladiny dochází k n-dopování a získáváme elektronovou vodivost. Nejmenší vodivost je pak právě v Diracově bodě (Obr. 1.5).



Obr. 1.6: Schematické znázornění vlivu polohy Fermiho hladiny na typ vodivosti. (a) Fermiho hladina leží pod Diracovým bodem, jedná se o p dopování. (b) Fermiho hladina leží právě v Diracově bodě. (c) Fermiho hladina leží nad Diracovým bodem, jedná se o n dopování [16].

Ke změně hladiny Fermiho meze dochází přiložením elektrického napětí [14, 18]. Změnu hladiny získáme i dopováním grafenových vrstev částicemi [17], nebo adsorpcí těchto částic na povrch grafenu, kdy dochází k přidání nebo odebrání elektronů grafenové vrstvě [19, 20]. Použitím různých typů částic (atomy Pt, Au, Ag, Cu, ...) již bylo dosaženo různého typu vodivosti [21] a koncentrace nosičů náboje je měněna koncentrací atomů adsorbovaných na povrch grafenu. Změnou koncentrací atomů zlata adsorbovaných na povrch grafenu je dokonce možné měnit typ vodivosti mezi p a n vodivostí [22].

V této práci je zaměřena pozornost na dopozici Ga atomů na povrch grafenu. Galium je kov a obvykle je zformován v podobě malých kulových objektů na povrchu substrátu [29, 30]. Jako kov vykazuje podobné vlastnosti jako Au částice, což

vysvětluje podobné chování při změně elektrických vlastností grafenu (Ag, Cu, Au i Ga způsobují n-dopování grafenové vrstvy [22]).

1.3 Výroba grafenu

Grafen může být připraven různými metodami. Jako první metoda byla k separaci grafenové vrstvy využita metoda mechanické exfoliace [1]. Další metody pro přípravu grafenových vrstev jsou chemická exfoliace, teplotní dekompozice SiC, epitaxní růst grafenu, chemická depozice z plynné fáze a další [23].

1.3.1 Mechanická exfoliace

Metoda je založena na mechanickém odštěpení grafenové vrstvy z povrchu vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG). K odštěpení je použita adhezivní páska, podle které se metoda také nazývá "*Scotch Tape*". Grafenové šupinky odštěpené z povrchu HOPG jsou následně přeneseny na povrch substrátu. Touto metodou získáme vysoce kvalitní grafenovou vrstvu, ovšem není možné takto postupovat při sériové výrobě z důvodů náhodné velikosti šupinek a náhodného rozmístění.

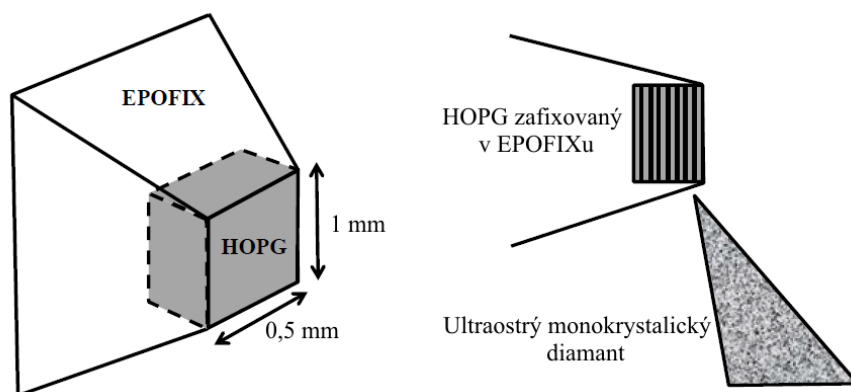
Jiným typem mechanické exfoliace je výroba grafenových vrstev mechanickým třením. Je využíváno tření krystalu grafitu po vzorku nebo třením dvou krystalů grafitu o sebe, kdy dochází k uvolňování grafenových šupinek. Touto metodou je dosaženo mnohem větší výtěžnosti než při "*Scotch Tape*" metodě. Její nevýhodou je ovšem nalezení grafenových šupinek na povrchu vzorku. Pro snadnější nalezení slouží vrstva SiO₂ o tloušťce cca 300 nm na Si substrátu, na které je grafen viditelný i pod optickým mikroskopem.

Poslední metodou mechanické exfoliace je krájení vrstev z HOPG ostrým monokrystalickým diamantem (Obr. 1.7). Takto je možné získat vrstvy grafenu o tloušťce 100 nm a velikosti až $900 \times 300 \mu\text{m}^2$.

1.3.2 Chemická exfoliace

Vlivem působení HNO₃ a NaNO₃ dochází k oxidaci grafitu za vzniku oxidu grafitu (GO). Takto připravený je vložen do vody, kde je za pomoci ultrazvuku rozptýlen na jednotlivé vrstvy. Ty se ve formě roztoku nanášejí na povrch (Obr. 1.8). Oxid grafenu je poté redukován na grafen aplikací hydrazinu, nebo žíháním na vyšší teploty (400°C).

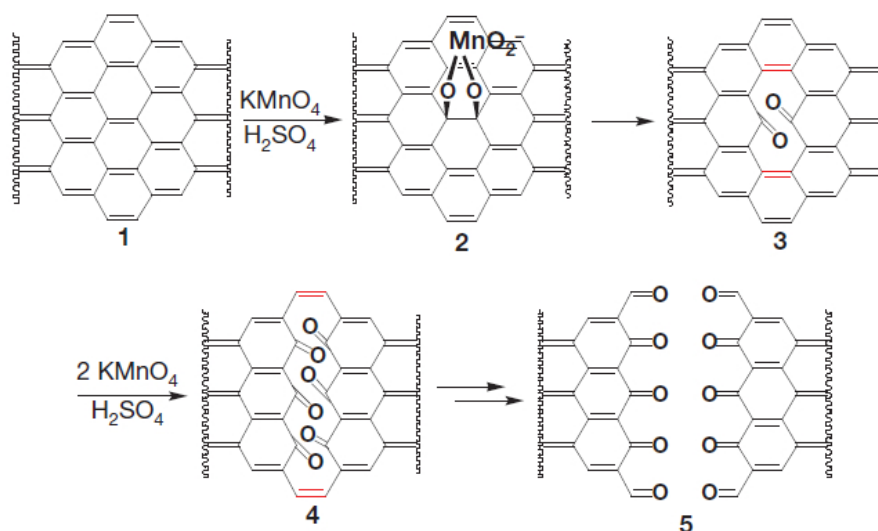
Odlíšným způsobem je „Rozepnutí“ struktury nanouhlíkové trubičky (Obr. 1.9), kdy působením roztoků KMnO₄ a H₂SO₄ jsou trubičky podélně otevřeny a vytváří se tak grafenové plochy o rozměrech cca $60 \times 400 \text{ nm}^2$.



Obr. 1.7: Znázornění fixace HOPG a princip odštěpení grafenové vrstvy monokrystalickým diamantem [24].



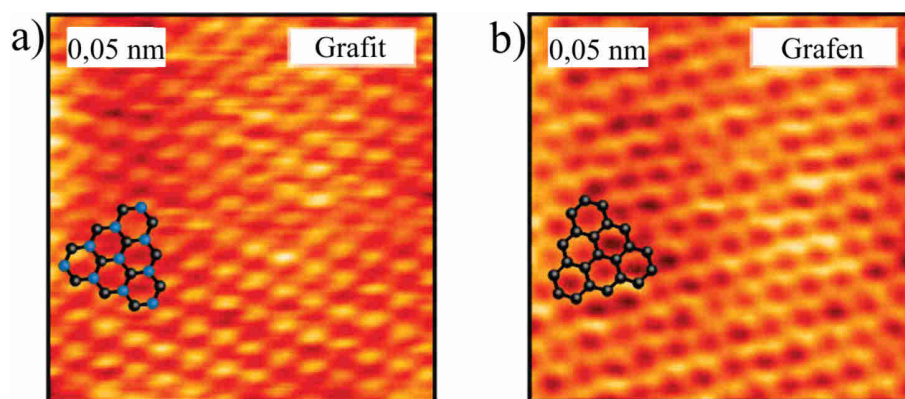
Obr. 1.8: Znázornění principu výroby grafenu oxidací grafitu [25].



Obr. 1.9: Znázornění mechanismu chemického „rozepnutí“ uhlíkových nanotrubiček [26].

1.3.3 Teplotní dekompozice SiC

Vystavením povrchu SiC vysokým teplotám (1400°C) dochází k sublimaci Si. Tím se vytváří nasycený pevný roztok uhlíku na povrchu SiC. Z tohoto roztoku se ochlazením segregují atomy C a dochází k vytvoření sp^2 vazeb mezi jednotlivými atomy uhlíku (Obr. 1.10). Obrovskou výhodou této metody je eliminace přenosu grafenové vrstvy na vzorek.



Obr. 1.10: STM obrázek a) grafitové struktury na křemíkové vrstvě a b) grafenové struktury vzniklé z grafitové struktury [27].

1.3.4 Epitaxní růst grafenu

Jedná se o přímou depozici uhlíkových atomů na substrát v podmínkách ultravysokého vakua (UHV). Eliminuje se tak přenos grafenové vrstvy na vzorek. Jelikož je jako substrát většinou používán křemík, je nutno nejprve nanést vyrovnávací mezi vrstvu uhlíku, která eliminuje křemík a zabraňuje vzniku SiC na povrchu namísto grafenové vrstvy. Výhodou epitaxního růstu spočívá v kontrolovatelnosti parametrů růstu (tlak, teplota, tok částic, ...). Jako zdroj atomů uhlíku o termální energii je možno využít grafitové vlákno, které je zahříváno na sublimační teplotu přímým průchodem proudem.

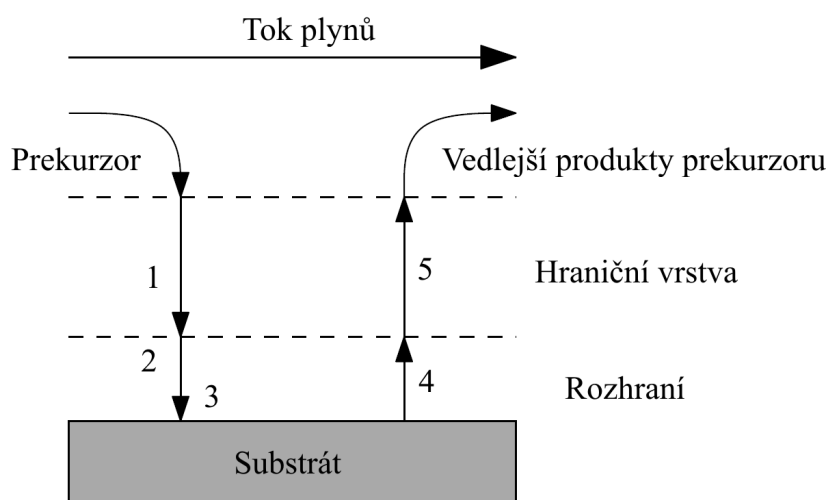
Na Ústavu fyzikálního inženýrství byla v rámci bakalářské práce navržena a sestavena efúzní cela tohoto typu, určena k přípravě grafenových vrstev [16].

1.3.5 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Jedná se o metodu využívanou pro přípravu tenkých vrstev. Vrstvy jsou deponovány vlivem chemických reakcí na povrchu substrátu. Chemické reakce probíhají na povrchu substrátu po adsorpci prekurzoru. Odpadní produkty reakce poté desorbují z povrchu substrátu a jsou unášeny pryč proudem plynů.



Obr. 1.11: Vysokoteplotní sublimační zdroj atomů uhlíku o termální energii [16].

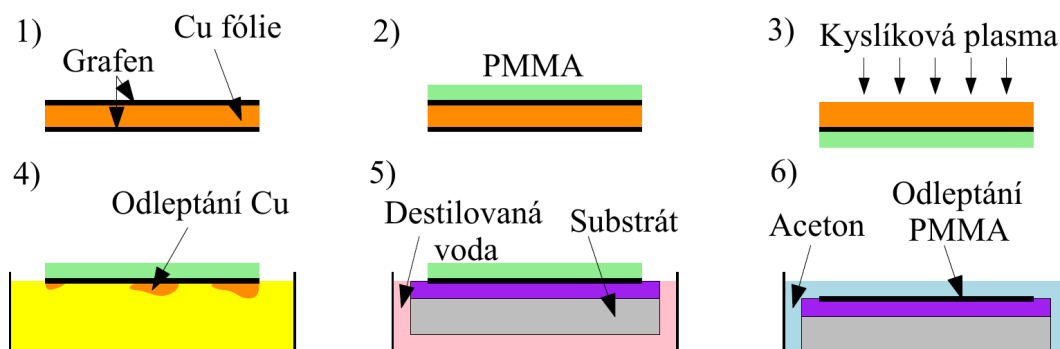


Obr. 1.12: Princip tvorby grafenových vrstev metodou CVD, 1. průnik prekurzoru hraniční vrstvou, 2. adsorpce prekurzoru na povrch substrátu, 3. chemická reakce na povrchu substrátu, 4. desorpce vedlejších produktů z povrchu substrátu, 5. pronikání vedlejších produktů z hraniční vrstvy a jeho unášení proudem plynu [12].

Pro výrobu grafenových vrstev se nejčastěji používá rozkladné reakce metanu (CH_4), ovšem je možné použít i acetylen, ethylen, toluen a další organické materiály. Jako substrát se většinou používá tenká měděná folie. Rozkladu metanu je dosaženo vlivem působení vysokých teplot ($T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$). Tak vznikají atomy uhlíku, které

se podílí na tvorbě grafenových vrstev. Dalším produktem jsou molekuly vodíku (H_2), které jsou odváděny pryč z reakční komory tokem plynu.

Nevýhodou této metody je umístění grafenové vrstvy na kovovém substrátu (Cu, Ni, ...), což je pro další využití značně omezující. Nicméně existuje několik metod pro přenesení grafenu na křemíkový substrát. Nejvíce využívanou metodou je tzv. "mokrý" metoda (Obr. 1.13). Při ní je měděný plech odleptán pomocí nahydrátu dusičnanu železitého ($Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$). Následně je grafenová vrstva plovoucí na hladině šetrně nabrána na předem připravený vzorek. Během této části přenosu je velká pravděpodobnost mechanického poškození grafenové vrstvy. Pro co největší eliminaci tohoto jevu je grafen ještě před odleptáním měděného plíšku pokryt podpůrnou strukturou. Nejčastěji se využívá polymethylmetakrylát (PMMA). Tato vrstva PMMA je odleptána pomocí acetonu, nebo se využívá žíhání grafenu při teplotě 300 °C [12]. Využití PMMA sice chrání grafen před mechanickým poškozením, ovšem váže na sebe kyslík a vodu z atmosféry, což způsobuje p-dopování grafenu a posuv Diracova bodu.



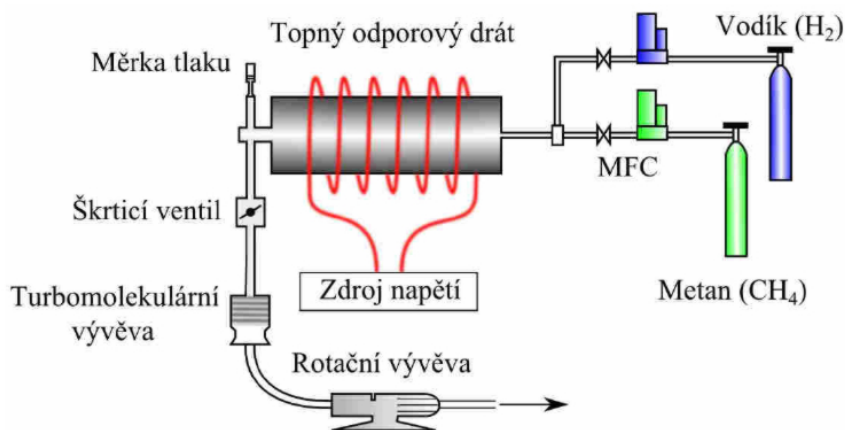
Obr. 1.13: Schematická ilustrace procesu přenesení grafenové vrstvy na vzorek, 1) Cu fólie pokrytá grafenovou vrstvou z obou stran, 2) Pokrytí grafenové vrstvy PMMA, 3) Odstranění grafenu z jedné strany Cu folie, 4) Chemické leptání Cu folie, 5) Čištění v destilované vodě a přenesení na vzorek, 6) odstranění vrstvy PMMA

Grafenové vrstvy se běžně pokládají na křemíkové substráty, které jsou pokryté 280 nm tlustou vrstvou SiO_2 . Tato tloušťka vrstvy je zvolena z důvodů velmi dobrého kontrastu při optickém pozorování grafenové vrstvy [28].

Na Ústavu fyzikálního inženýrství bylo v rámci diplomové práce [12] vyvinuto zařízení pro tvorbu grafenových vrstev využitím metody CVD (Obr. 1.14). Vstupní část je tvořena zdrojem metanu a vodíku. Oba tyto zdroje jsou propojeny s hlavní částí systému přes hmotnostní kontrolní ventily MFC (*Mass Flow Controller*), kterými je řízen tok plynu do reaktoru. Reaktor je tvořen trubicí, kolem které je navinut odporový drát. Ten je průchodem elektrického proudu zahříván až na teplotu 1050 °C.

Tlak uvnitř reaktoru je měřen Piraniho vakuovou měrkou a regulován pomocí škrticího ventilu. Reaktor je čerpán kombinací turbomolekulární a rotační vývěvy.

Celá aparatura je plně automatizovaná a je ovládána programem *Oven* vytvořeným v programovém prostředí LabVIEW.



Obr. 1.14: Schematické znázornění vysokoteplotní komory pro výrobu grafenu metodou CVD. Tok plynů uvnitř reaktoru je řízen MFC průtokoměry. Měděná folie, na které je grafen vytvářen, je zahřívána topným odporovým drátem, navinutým kolem křemenné komory. Tlak uvnitř aparatury je nastavován škrticím ventilem a měřen Piraniho měrkou. Plyny jsou čerpány kombinací rotační a turbomolekulární vakuové vývěvy [12].

2 METODY VYUŽITÉ PRO PŘÍPRAVU A ANALÝZU VZORKŮ

V této kapitole jsou popsány a vysvětleny veškeré techniky použité k výrobě a charakterizaci vzorků v prostorách čisté laboratoře na Ústavu fyzikálního inženýrství Vysokého učení technického v Brně a na Ústavu fyziky kondenzovaných látek Masarykovy univerzity v Brně.

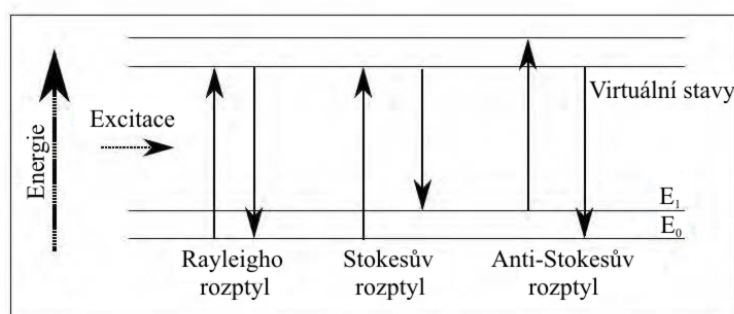
2.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi nedestruktivní metody využívané pro zjištění složení povrchu vzorku. Je založena na Ramanově jevu, kdy při dopadu fotonů na povrch dochází k jejich interakci s vibračními a rotačními stavy atomů, a následnému rozptýlení záření, které má jinou vlnovou délku než dopadající záření. Schéma tohoto jevu je na Obr. 2.1. Jedná se tedy o nepružné rozptýlení světla. Kdyby se jednalo o pružný rozptyl světla, tak by dopadající fotony i rozptýlené fotony měly stejnou vlnovou délku. Takovýto rozptyl se nazývá Rayleighův rozptyl.

U Ramanova rozptylu lze rozdíl energie dopadajících a rozptýlených fotonů vyjádřit takto:

$$E = \hbar\omega \pm \Omega, \quad (2.1)$$

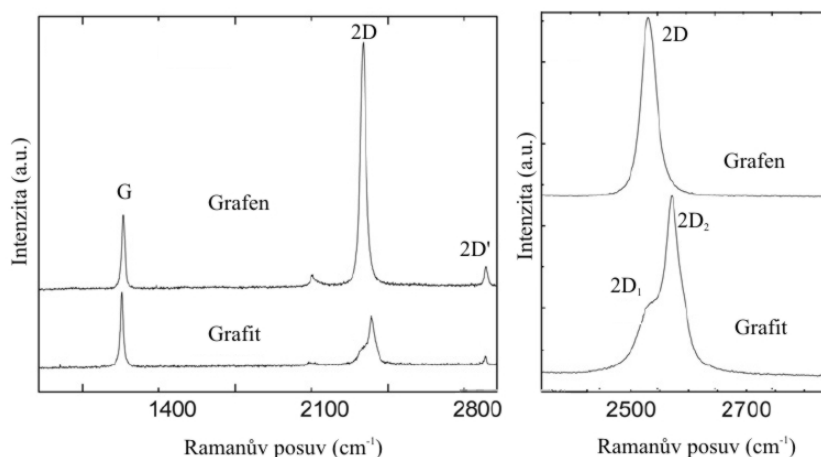
kde E je energie vyzářeného fotonu, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, ω je frekvence dopadajícího záření a Ω je rozdíl energií specifický pro každý materiál.



Obr. 2.1: Schematické znázornění fyzikálního principu Ramanova rozptylu. Anti Ramanův-Stokesův rozptyl nastane, když je energie vyzářeného fotonu vyšší než budícího. Ramanův-Stokesův efekt nastává v opačném případě [33].

Tato metoda je jednou ze základních metod pro určení počtu monovrstev grafe-nové vrstvy. Typické spektrum grafenu je ukázáno na Obr. 2.2. Toto spektrum se

skládá se ze dvou základních píků (G a $2D$). G pík je vytvořen díky sp^2 hybridizaci a obvykle se objevuje na hodnotě 1580 cm^{-1} . Intenzita $2D$ píku určuje jednu vrstvu grafenu. Má-li vysokou intenzitu a je-li velmi ostrý a přímý, tak vrstva grafenu se skládá pouze z jedné monovrstvy grafenu. Obvykle se objevuje na hodnotě 2700 cm^{-1} . Ve spektrech se objevuje také takzvaný D pík, který je vytvářen defekty krystalové struktury grafenu, a obvykle je na hodnotě 1350 cm^{-1} . Pokud jsou na grafenové vrstvě nečistoty, projeví se to posunutím a rozšířením píků v Ramanově spektru [31]



Obr. 2.2: Srovnání Ramanova spektra grafenu a grafitu při použití fotonů o vlnové délce $\lambda = 515\text{ nm}$. V levé části je vidět rozdíl v průběhu Ramanova spektra a v pravé části je detail $2D$ píku, kde je vidět značný rozdíl mezi píkem grafenu a grafitu [32].

2.2 Laserová litografie

Laserová litografie využívá fokusovaného laserového světla (zpravidla v UV oblasti) pro vytvoření struktur na povrchu vzorku. Pracuje na principu, kdy je na povrch substrátu nanesen rezist (látka, která osvětlením změní svou strukturu a umožní selektivně osvětlená nebo neosvětlená místa chemicky odstranit) který je poté laserem osvětlen.

Zařízení využitě v této práci se nazývá *UV Direct Write Laser system DWL 66 FS*. Výhodou tohoto litografu je, schopnost vytváření struktur přes celý povrch křemíkového waferu ($200 \times 200\text{ mm}^2$). Wafer je pak rozřezán na jednotlivé vzorky pomocí laserové řezačky nebo diamantovým hrotem. Proto je možné vytvořit velké množství vzorků pouze jedinou litografií. Nevýhoda této metody spočívá v neschopnosti vytváření struktur menších než jeden mikrometr.

2.3 Molekulární svazková epitaxe

Molekulární svazková epitaxe (MBE) je technika přípravy ultratenkých vrstev v podmínkách UHV, při které se ale rostoucí vrstvy vytváří velmi pomalu. Tato metoda růstu umožňuje kontrolovat depozici vrstev s přesností na desetiny monovrstvy. Z důvodů zanesení kontaminace rostené vrstvy reziduálními plyny je nutné celý proces provádět v UHV podmínkách [34]. Čas potřebný k vytvoření jedné monovrstvy reziduálního plynu pokrývající vzorek je dán vztahem:

$$t = \frac{N_0}{p} \sqrt{2\pi m k_B T}, \quad (2.2)$$

kde N_0 je počet atomů v cm^2 monovrstvy (pro dusík N_2 je $N_0 \cong 10^{10}$), p je tlak plynu uvnitř komory, m je hmotnost částic (pro dusík $m = 28u$, kde $u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg), k_B je Boltzmannova konstanta ($1,38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$) a T je absolutní teplota [35].

Materiál deponovaný metodou MBE proudí na povrch vzorku efúzním tokem. Pro takovýto tok platí podmínka:

$$\lambda \gg l, \quad (2.3)$$

kde λ je střední volná dráha částic a l je vzdálenost mezi povrchem vzorku a zdrojem atomů (molekul) [35]. Pro střední volnou dráhu platí:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} p d^2}, \quad (2.4)$$

kde d je průměr jedné částice.

Jestliže je obvyklá vzdálenost efúzní cely od vzorku v řádu desítek centimetrů, tak takovéto střední volné dráze odpovídá tlak 10^{-2} Pa.

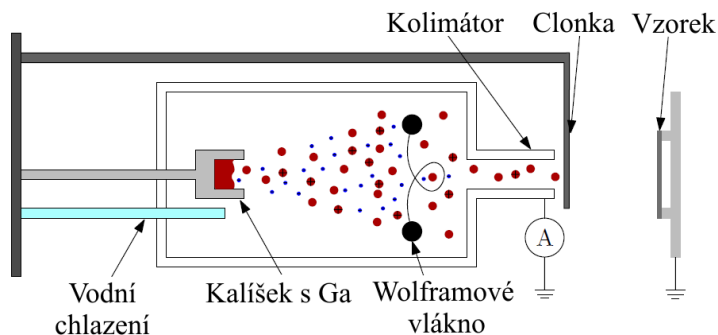
2.3.1 Zdroje atomů

Knudsenova (efúzní) cela je zařízení pro tvorbu orientovaného toku neutrálních částic směrem k vzorku proudících efúzním tokem. Efúzní tok neutrálních částic je usměrňován kolimátorem. Použitím delšího kolimátoru je získán užší svazek částic. Pro splnění podmínky efúzního toku je potřeba, aby průměr kolimátoru svazku byl asi o řád menší, než je střední volná dráha částic [34].

Materiál určený k depozici je obvykle umístěn uvnitř tavného kalíšku. Kalíšek je zahříván dopadem urychlených termoemisičních elektronů, které jsou uvolňovány ze žhaveného wolframového vlákna vysokým napětím na kalíšku. Při ohřevu dochází k vypařování částic materiálu a následnému formování atomárního svazku. Tavný kalíšek i s wolframovým vláknem jsou uzavřeny uvnitř chladicího masivu, který je chlazen vodou. Je to z důvodů stabilnějšího toku částic a snížení desorpce nečistot

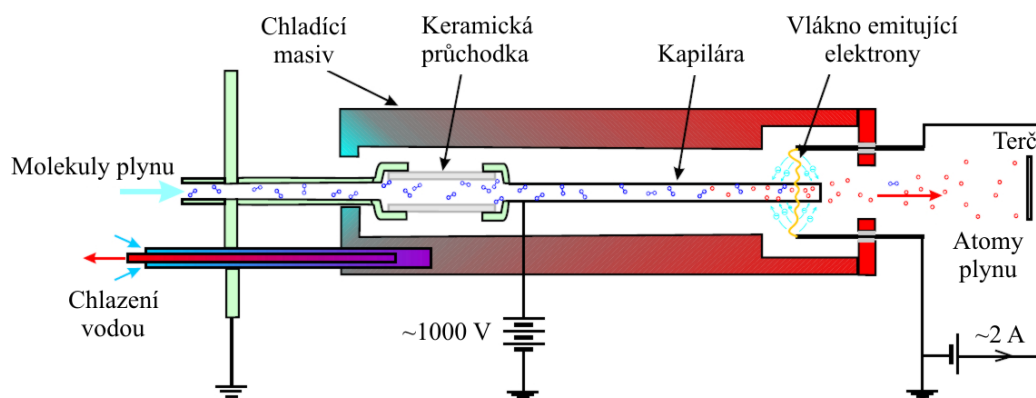
ze stěn efúzní cely. Na tomto principu pracuje Ga efúzní cely užitá v této práci (Obr. 2.3).

Efúzní cely také obsahuje u ústí kolimátoru clonku, která je schopna okamžitě přerušit vystupující svazek částic ze zdroje (Obr. 2.3).



Obr. 2.3: Schematické uspořádání galiové efuzní cely [36].

Speciálním zdrojem k získání atomů H je přivedení plynu H_2 do tenké kapiláry, která je zahřívána stejným způsobem jako tavný kalíšek popsany výše. Zahřátím dochází k disociaci molekuly H_2 na jednotlivé atomy. Na tomto principu funguje efuzní cely, která je zdrojem atomárního vodíku (Obr. 2.4).



Obr. 2.4: Schematické uspořádání disociačního zdroje atomárního vodíku [41].

2.4 Rutherfordova spektroskopie

Rutherfordova spektroskopie (RBS) je analyzační technika používaná pro zjištění struktury a složení materiálu. Jedná se o kvantitativní metodu, která nepotřebuje referenční vzorky a mající výbornou citlivost pro těžké prvky. Tato metoda pracuje

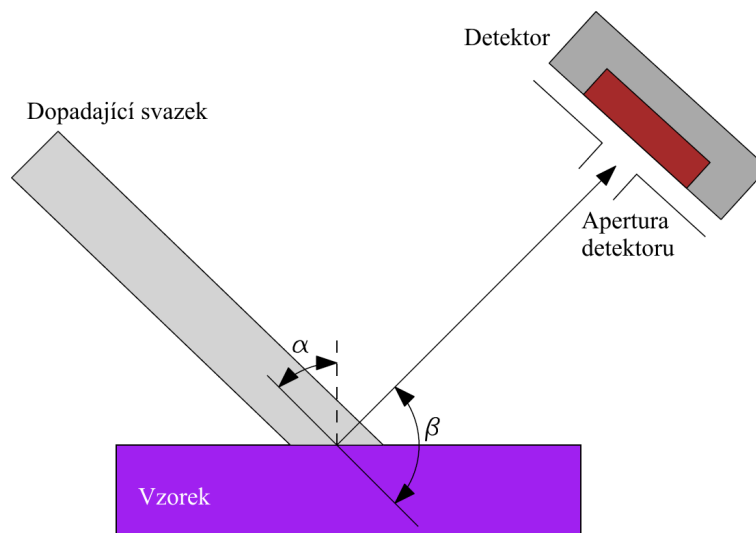
na principu elastické srážky mezi vysokoenergiiovými částicemi (typicky se využívají alfa částice o energiích 0,5 – 4 MeV) a stacionárním vzorkem. Odražené projektily jsou snímány detektorem. Analyzační hloubka této metody je přibližně 20 μm [38].

Pružný rozptyl na povrchu vzorku je dán vztahem:

$$E = K E_0, \quad (2.5)$$

kde E je energie odražených částic, E_0 je energie dopadajících částic a K je kinematický faktor závislý na hmotnosti dopadajících a rozptýlených částic a na úhlu rozptylu.

Měřicí aparatura se skládá z lineárního urychlovače částic, iontovodu (šířka svazku je několik mm^2), komory se vzorkem a polovodičového detektoru. Veškerá tvorba, interakce a analýza částic probíhá v podmínkách UHV.



Obr. 2.5: Schématické uspořádání metody RBS, kde α je úhel dopadu částic a β je úhel rozptýlených částic.

Počet rozptýlených částic je závislý na objemové koncentraci sledovaných atomů, počtu dopadajících částic, tloušťce vrstvy vzorku a účinném průřezu rozptylu. Díky tomu jsme schopni zjistit koncentraci částic na povrchu vzorku, kdy mez dokazatelnosti je $10^{12} - 10^{13}$ atomů/ cm^2 [38].

3 MĚŘENÍ ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ GRAFENU

V této kapitole je podrobně popsána příprava vzorku, způsob měření elektrických vlastností a také navržení a sestavení aparatury pro měření elektrických vlastností grafenu v podmínkách UHV.

3.1 Příprava vzorku

Pro přípravu vzorků vhodných pro měření elektrických vlastností grafenu byl využit laserový litograf popsáný výše (Odst. 2.2). Nejprve byly vytvořeny testovací vzorky pro nalezení optimálního nastavení litografu. Vytvoření struktur je silně ovlivněno jeho fokusací, výkonem, použitým filtrem, koncentrací vývojky a dobou aplikace vývojky. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při následujícím nastavení:

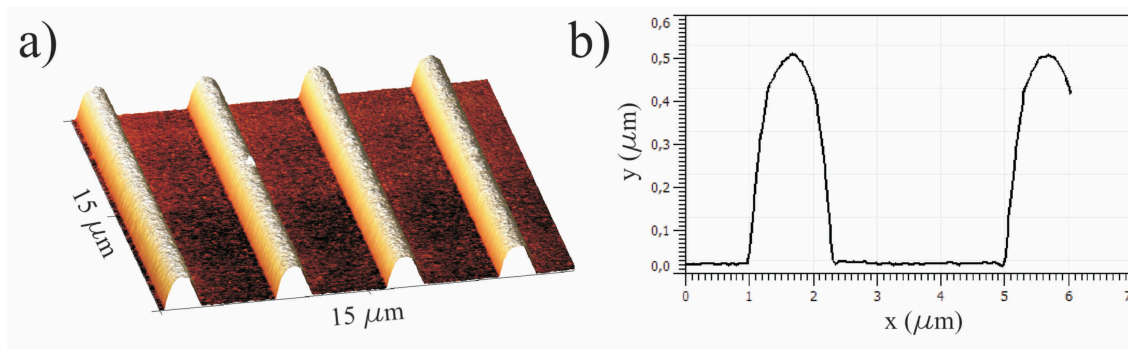
- fokusace laseru: -10 %,
- výkon laseru: 70 mW,
- použití filtru: 10 % + 50 %,
- vývojka: MF-322 v poměru 5 : 1 s destilovanou vodou,
- doba aplikace vývojky: 70 s.

Po výrobě testovacích vzorků bylo provedeno AFM (*Atomic force microscopy*) měření připravené testovací struktury, které je zobrazeno na Obr. 3.1. Byla tak zjištěna nepřesnost při tvorbě vzorků, která nabývá hodnoty $\approx 0,5\mu\text{m}$. Jedná se o zanedbatelný rozměr vzhledem k nejmenšímu rozměru používanému v této práci ($50\mu\text{m}$).

Vzorky pro měření elektrických vlastností grafenu byly vytvořeny s využitím tohoto optimalizovaného nastavení laserového litografu.

Jako substrát pro měření elektrických vlastností grafenu byla využita křemíková deska (rozměry $4\times 4\text{ cm}^2$) pokryta vrstvou SiO_2 o tloušťce 280 nm. Tato deska byla nejprve vyčištěna pomocí acetonu a izopropylalkoholu (IPA). Dále byla ještě vyčištěna v roztoku nazývaném „piraňa“, který se sestává z 96% kyseliny sírové a 30% peroxidu vodíku v poměru 3:1. Takovéto vyčištění je potřeba z důvodů homogenního nanesení rezistu a odstranění nečistot, které způsobují tvorbu defektů (tzv. „kometek“) při rotačním nanášení „*spin coating*“. V roztoku „piraňa“ byla Si deska ponořena po dobu dvou minut a poté byla omyta v destilované vodě a IPA.

Následně byla tato deska po dobu 15 minut žíhána při teplotě $98\text{ }^\circ\text{C}$, aby se vypařily zbytky IPA, a poté vložen do nádoby s HDMS (hexamethyldisiloxan), který zajišťuje lepší přilnutí rezistu.



Obr. 3.1: AFM měření struktur vytvořených na testovacím vzorku. V návrhu měly hřebeny (i mezery mezi nimi) šířku $2\ \mu\text{m}$. a) 3D zobrazení vyrobených struktur, b) profil vytvořených struktur. Obrázky byly pořízené v bezkontaktním módu.

Při rotačním nanášení je Si deska uchycena podtlakem k držáku rotoru a je na něj pipetou nanesen roztok zvoleného rezistu. V našem případě byl použit roztok vzniklý smícháním 10 ml rezistu AZ 1518 [39] a 6,8 ml PGMEA [40]. Otáčky při rotačním nanášení byly nastaveny na $4000\ \text{otáček}\cdot\text{min}^{-1}$, což zajišťovalo homogenní pokrytí Si desky rezistem o tloušťce 550 nm. Bezprostředně po nanášení rezistu byla Si deska vypékána po dobu 60 min na teplotě $98\ ^\circ\text{C}$.

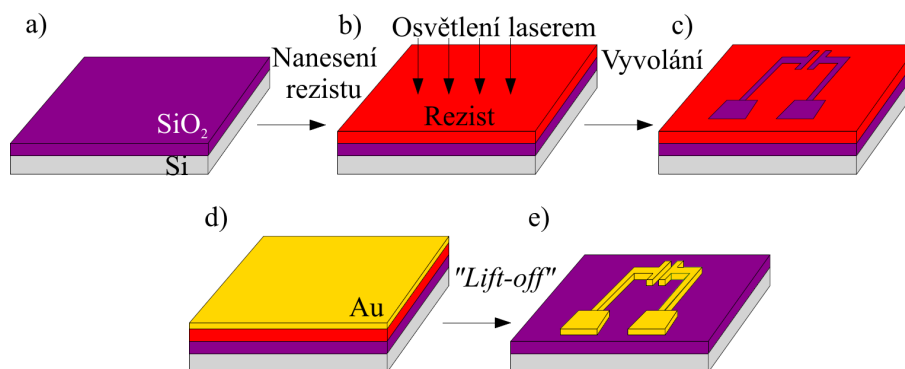
Po vložení Si desky do laserového litografu (Odst. 2.2) byl laser nejprve zaostřen, a následně zarovnán na střed desky. Námi zvolené struktury byly předem nakresleny v programu *Klayout*.

Po vystavení rezistu laserovému svazku dojde k jeho modifikaci, která umožní exponovaná místa rozpustit vhodným rozpouštědlem. Pro vyvolání byl použit roztok složený z vývojky MF-322 a destilované vody v poměru 5:1, do kterého byla Si deska ponořena po dobu 70 s. Desku je po vyvolání nutno rychle opláchnout destilovanou vodou kvůli zastavení procesu rozpouštění rezistu.

Na Si desku se strukturami byla následně nadeponována vrstva Au o tloušťce 100 nm. Pro lepší přilnutí zlaté vrstvy k povrchu SiO_2 se využívá adhezní vrstva titanu o tloušťce 3 nm. Depozice vrstvy Ti i Au byla provedena na aparatuře, která je vybavena iontovým zdrojem Kaufmanova typu. Taková aparatura se nachází na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně.

Po depozici byla takto připravená Si deska rozřezána laserovou řezačkou na vzorky o rozměrech $1\times 1\ \text{cm}^2$.

Posledním krokem pro výrobu struktur byl tzv. *"lift-off"* proces, kdy dochází k odstranění přebytečného kovu v místech, kde je nadeponován na rezist. Jednotlivé vzorky byly ponořeny po dobu 2 minut v acetonu za přítomnosti ultrazvuku. Při tomto procesu je důležité dbát na to, aby byl vzorek stále smáčen acetonem až do úplného odplavení kovu, jinak hrozí usazení odplavených částic kovu na vzorku.

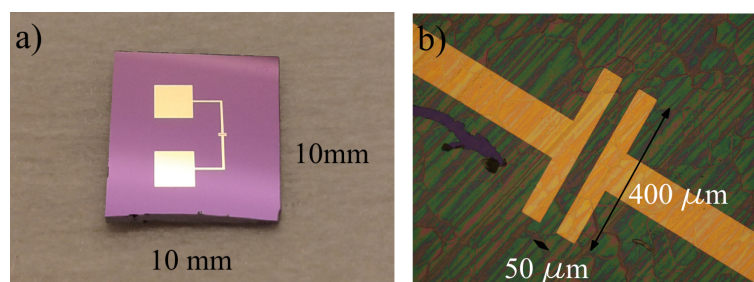


Obr. 3.2: Schematické zobrazení přípravy vzorků: a) křemíkový substrát pokrytý tenkou vrstvou (280 nm) SiO_2 , b) nanesení rezistu o tloušťce 550 nm a jeho expozice laserovým litografem, c) vyvolání struktur vytvořených po expozici, d) depozice vrstvy zlata o tloušťce 100 nm, e) "lift-off" vytvořených struktur.

Následně byly účinky acetonu neutralizovány ponořením vzorků do IPA a poté do destilované vody.

Rozměry struktur, které jsou zobrazeny na Obr. 3.3, byly stanoveny s ohledem na předchozí měření provedená v předchozí práci [33].

Závěrečnou fází přípravy vzorku bylo nanesení grafenu na elektrody (Obr. 1.13). Grafen byl připraven Ing. Pavlem Procházkou ve vysokoteplotní komoře metodou CVD (Odst. 1.3.5). Rozpuštění PMMA na povrchu grafenu bylo dosaženo ponořením vzorku do acetonu po dobu cca 1 hodiny, poté do IPA pro neutralizaci acetonu a nakonec do destilované vody. Zbytkové PMMA bylo odstraněno žháním vzorku na $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ v UHV [41].

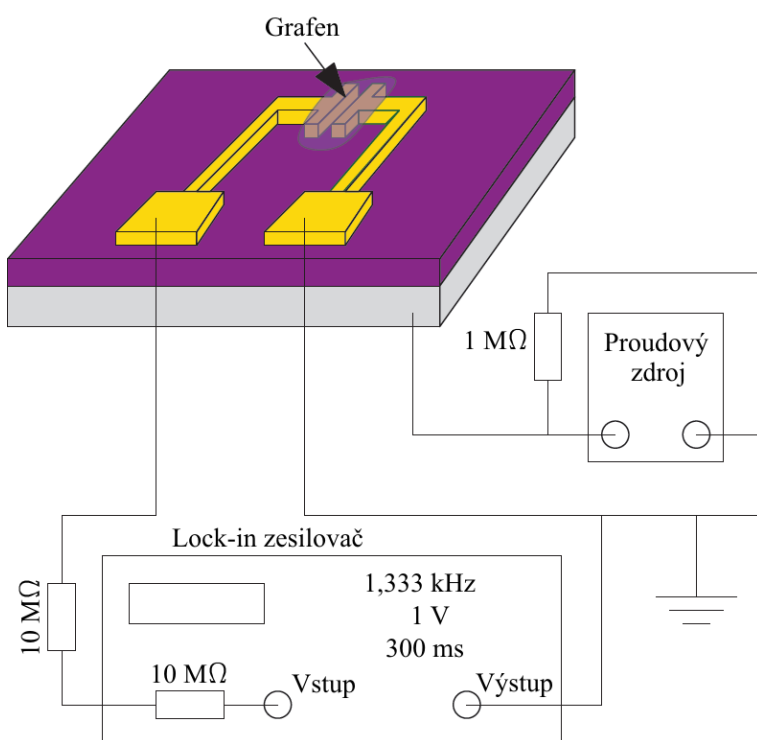


Obr. 3.3: a) Zobrazení vyrobeného vzorku, b) detailní zobrazení optickým mikroskopem prostoru mezi dvěma elektrodami i s vrstvou grafenu. Grafenová vrstva má zelenou barvu z důvodů zobrazení v temném poli.

3.2 Princip měření elektrických vlastností grafenu

Pro měření transportu nábojů je využíváno uspořádání tranzistorů řízených elektrickým polem (FET). Vytvořené elektrody tvoří na povrchu vzorku zdrojovou a sběrnou elektrodu, mezi kterými protéká proud. Proud protéká grafenovou vrstvou a je měněn hradlovým napětím, které je přivedeno ze spodní strany, viz Obr. 3.4.

Napětí nastavené na grafenové vrstvě (udávající velikost proudu) bylo vždy nastaveno na 1 V. Signál jde přes 10 M Ω rezistor, dále přes lock-in zesilovač a přes vzorek na zemní potenciál. Odpor 10 M Ω je mnohem větší v porovnání s odporem grafenové vrstvy. Tento odpor tedy v kombinaci s napětím 1 V udává proud procházející vzorkem (100 nA). Hradlové napětí je tvořeno změnou proudu vycházejícího z proudového zdroje, který je spojen s rezistorem o odporu 1 M Ω . Hodnoty proudu v jednotkách nA tedy odpovídají hodnotám napětí v jednotkách V. Jednotlivé parametry lze nastavit pomocí programu, který byl vytvořen v prostředí LabView.

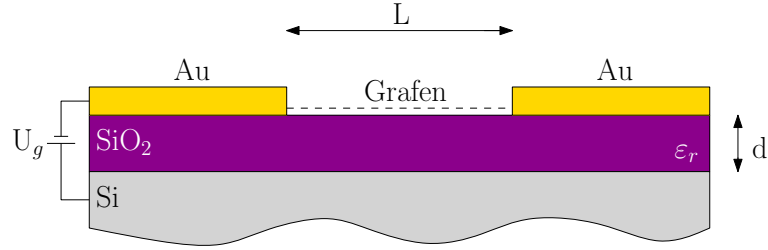


Obr. 3.4: Schematické zapojení obvodu pro měření transportních vlastností grafenové vrstvy. Frekvence "lock-in" zesilovače byla nastavena na 1,333 kHz, napětí udávající proud elektrodami na 1 V a časová konstanta na 300 ms.

Z naměřených dat je možné vypočítat mobilitu nosičů náboje využitím modelu deskového kondenzátoru [42], viz Obr. 3.5. Kapacita deskového kondenzátoru je dána vztahem:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} = \frac{Q}{U_g} = \frac{Ne}{U_g}, \quad (3.1)$$

kde ε_0 je permitivita vakua ($\approx 8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), ε_r je relativní permitivita (pro $\text{SiO}_2 = 3,9$), S je plocha kondenzátoru ($20\,000 \mu\text{m}^2$) a d je tloušťka vrstvy SiO_2 (280 nm). Q je velikost náboje, U_g je hradlové napětí, N počet nosičů náboje a e je náboj elektronu.



Obr. 3.5: Schematické znázornění modelu deskového kondenzátoru v uspořádání našeho vzorku.

Koncentrace nosičů náboje je tedy možné vyjádřit vztahem:

$$n = \frac{N}{S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed} U_g. \quad (3.2)$$

Měrná vodivost nosičů náboje je dána vztahem:

$$\sigma = ne\mu, \quad (3.3)$$

kde μ je mobilita nosičů náboje [43].

Kombinací vztahů (3.2) a (3.3) dostaneme:

$$\sigma = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \mu \right) U_g, \quad (3.4)$$

kde vztah uvnitř závorky je konstanta a proto mobilita nosičů náboje může být spočítána z lineární závislosti σ na U_g . Při měření je získána závislost odporu R na hradlovém napětí U_g , proto je nutné přepočítat odpor na měrnou vodivost:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{WR}, \quad (3.5)$$

kde ρ je měrný elektrický odpor, L je vzdálenost elektrod ($50 \mu\text{m}$) a W je šířka elektrod ($400 \mu\text{m}$).

3.3 Měření elektrických vlastností v UHV

Změna elektrických vlastností grafenu byla docílena depozicí atomů gallia. Jako zdroj atomů Ga byla využita efuzní cela (Odst. 2.3.1), která ovšem vyžaduje k provozu podmínky UHV.

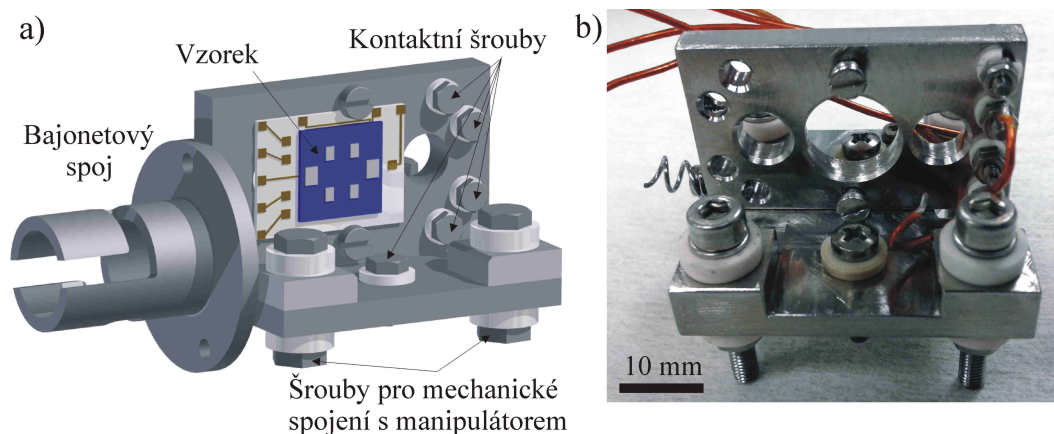
Z nutnosti UHV ovšem plynou problémy, se kterými je nutno se potýkat:

- přivedení elektrických kontaktů na vzorek,
- zaměření Ga svazku přímo mezi elektrody s grafenovou vrstvou,
- potřeba naklonění efúzní cely jako ochrana před vypadnutím gallia z kalíšku,
- snadná a bezpečná manipulace se vzorkem.

Za účelem vyřešení těchto problémů byla navržena měřicí komora (Obr. 3.11), která také zajišťuje přivedení osmi elektrických kontaktů do UHV. Dále návrh počítá s instalací základací komory, která značně zrychlí zakládání vzorku. Měřicí aparatura je složená ze dvou částí:

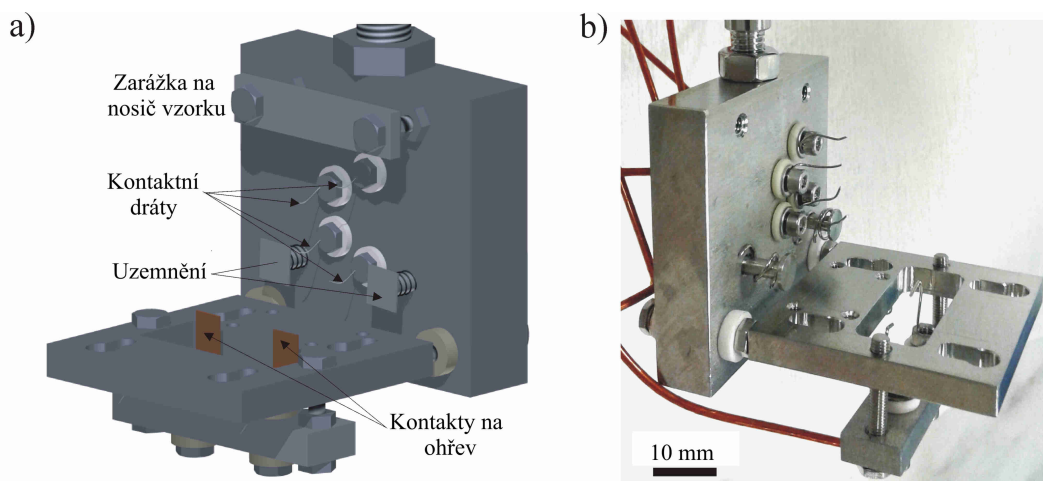
- nosiče vzorku (Obr. 3.6),
- dosedací části manipulátoru (Obr. 3.7).

Zároveň bylo vyrobeno speciální prodloužení na vakuovou přírubu. Jedná se o nerezovou trubici s přírubami CF 40 na obou stranách. Úhel mezi osami těchto přírub je 10° , což zajišťuje náklon efúzní cely a zabraňuje vytečení gallia z kalíšku.



Obr. 3.6: Nosič vzorku. a) 3D model vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, b) fotografie složeného nosiče vzorku.

Celé zařízení pracuje následovně. Vzorek je přichycen za pomoci šroubů k nosiči vzorku, kde jsou umístěny dráty k vodivému spojení se vzorkem. Tyto dráty jsou připojeny ke kontaktním šroubům ze zadní části nosiče vzorku. Takto připravená vysouvací část je vložena do základací komory, opatřené ventilem, kde je transport realizován pomocí posuvné magnetické tyče zakončené nově navrženým bajonetovým spojením, viz Obr. 3.8. Zakládací komora je vyčerpána rotační pumpou na tlak řádu

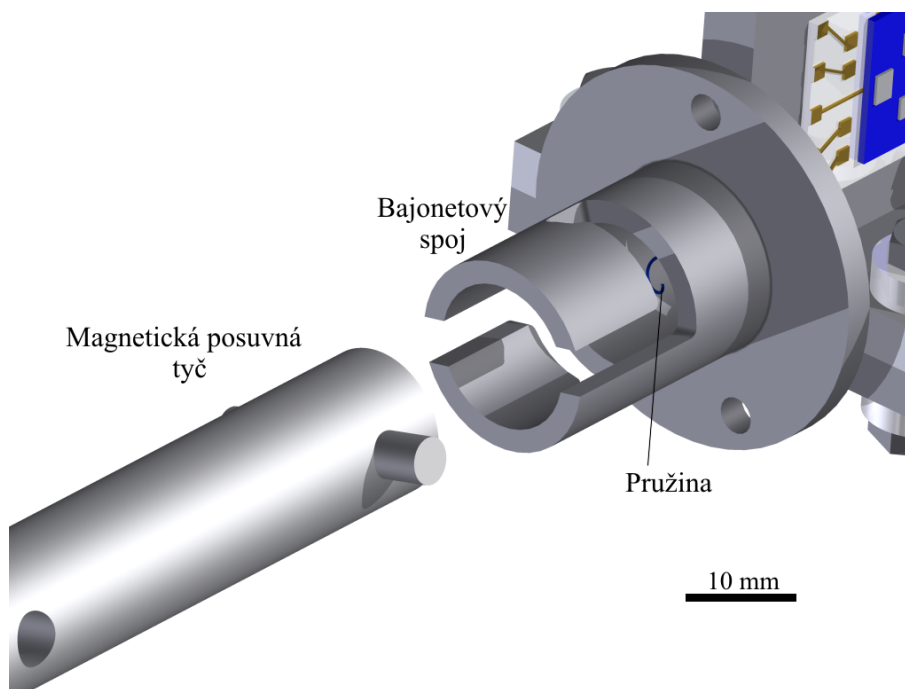


Obr. 3.7: Dosedací část manipulátoru umožňující kontaktování nosiče vzorku. a) 3D model vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, b) fotografie složené dosedací části manipulátoru.

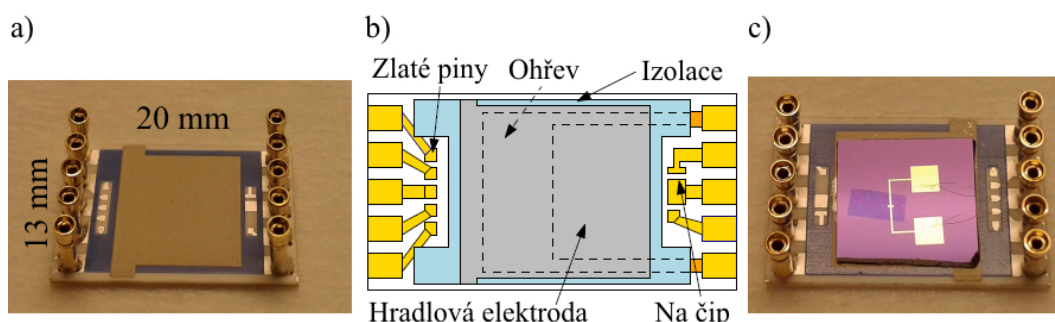
10^{-2} Pa. Po dosažení požadovaného tlaku je otevřen ventil mezi hlavní komorou a zakládací komorou a nosič vzorku je transportován k dosedací části manipulátoru. V budoucnu se počítá s připojením turbomolekulární vývěvy pro zmírnění rozdílu tlaku mezi měřicí a zakládací komorou. Po zasunutí nosiče vzorku do dosedací části dojde k nakontaktování elektrických spojení, viz Obr. 3.10. Manipulátor se může pohybovat v ose z v rozsahu 50 mm, což umožní snadné zakládání a uvolňování nosiče vzorku ve vakuové komoře.

Dosedací část manipulátoru je vybavena pružnými nerezovými dráty, které dotykem s kontaktními šrouby na nosiči vzorku zajišťují vodivé spojení mezi oběma částmi. Dráty byly testovány na odolnost proti porušení průchodem vysokého proudu. Bylo zjištěno, že proud potřebný k roztavení drátu je vyšší než 12 A, což je mnohem větší proud, než jaký je námi používán během experimentů. K zadní části zakládacího systému jsou permanentně přivedeny kontakty, které z komory vystupují vakuovou průchodkou.

K nakontaktování samotného vzorku je využíván speciální expandér, který byl navržen a vyvinut ve spolupráci se společností „*Seant Technology*“. Zcela nový design expandéru umožňuje rezistivní ohřev vzorku průchodem proudu vodičem o odporu 100 Ω . Vodič je pokryt izolační vrstvou, na které je vodivá elektroda sloužící k přivedení hradlového napětí pod vzorek, viz Obr. 3.9. Expandér obsahuje 10 pinů a také speciální čip pro měření teploty (Obr. 3.10). Čip se na doposud vyrobených expandérech nevyskytoval (teplota byla měřena termočlánkem), ovšem na jeho umístění jsou připraveny kontakty. Jednotlivé piny jsou k struktuře na expandéru připájeny cínem, což se později ukázalo jako velmi nevhodné.



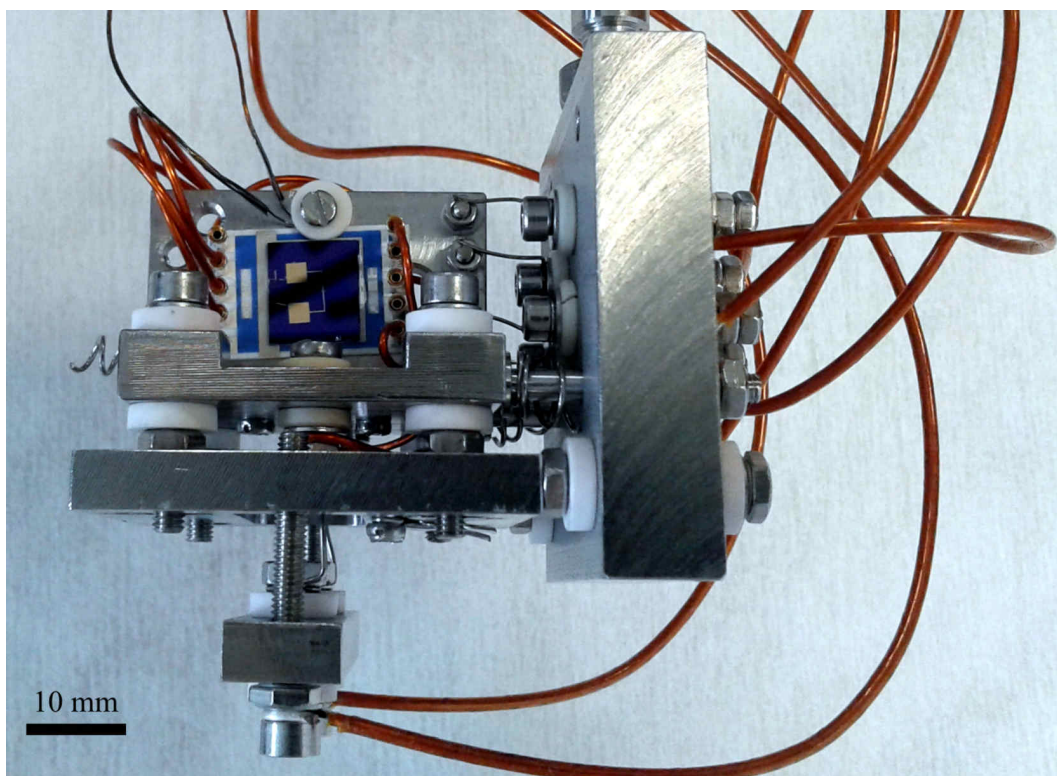
Obr. 3.8: Navržené bajonetové spojení, pružina zajišťuje stabilitu a pevnost spojení. 3D model byl vytvořený v programu *Autodesk Inventor*.



Obr. 3.9: a) Fotografie nově navrženého typu keramického expandéru, b) schematické zobrazení expandéru s připravenými elektrodami pro teplotní čip, c) expandér s přilepeným a nakontaktovaným vzorkem.

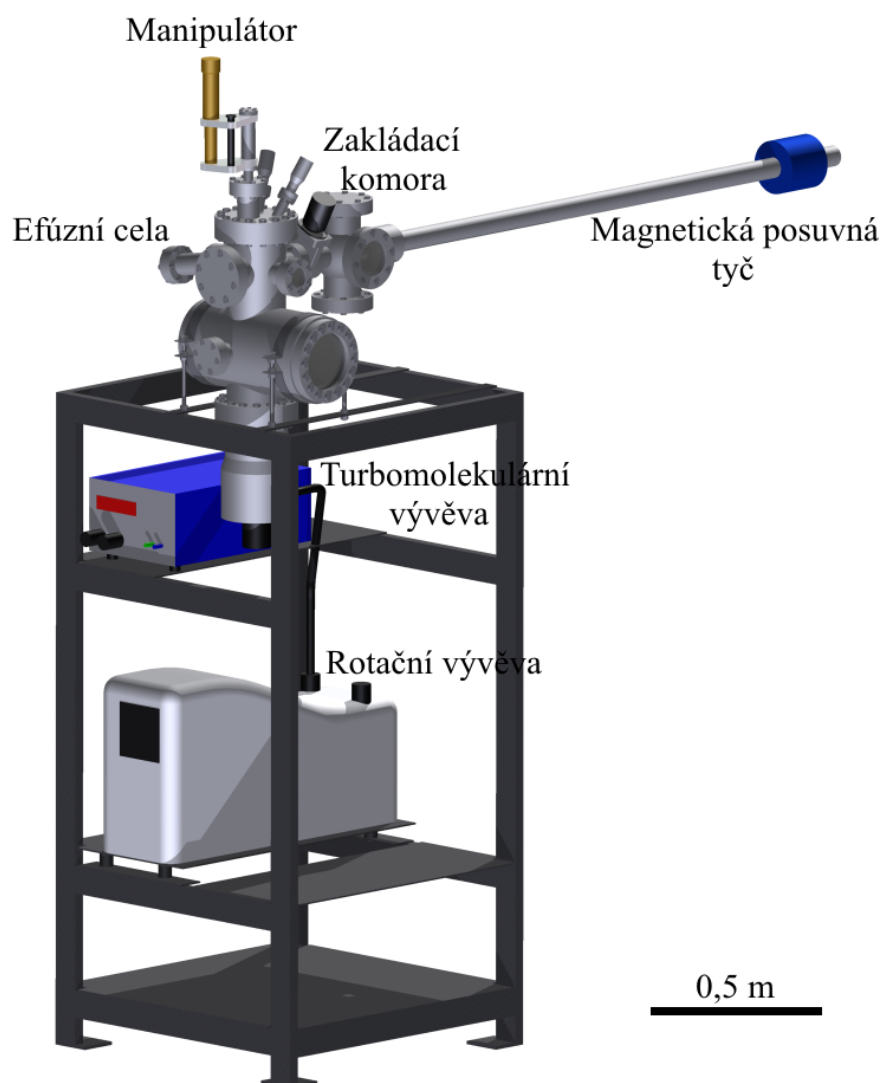
Samotný vzorek je k expandéru přilepen vodivým lepidlem *G302*, které obsahuje jemné stříbrné vločky v roztoku metylizobutylketonu. Přilepení vzorku trvá od nanesení lepidla cca 5 minut.

V posledním kroku byly nakontaktovány jednotlivé piny ke strukturám na povrchu vzorku. K tomuto účelu bylo užito zařízení *Wire bonder HB 16* nacházející se na Ústavu fyzikálního inženýrství v Brně. Spojení expandéru a struktur na vzorku bylo provedeno pomocí tenkého zlatého drátku (průměr $25\ \mu\text{m}$). Drátkový kontaktovací systém pracuje na principu ultrazvukových mechanických vibrací, kdy dochází



Obr. 3.10: Nakontaktování expandéru k nosiči vzorku a připojení tohoto nosiče k dosedací části manipulátoru.

k splynutí vrstev zlata na povrchu substrátu a drátu. Pro správné kontaktování je potřeba zvolit správné nastavení parametrů kontaktování. V našem případě byla použita přitlačná síla 250 mN po dobu 250 ms.



Obr. 3.11: 3D model aparatury se zakládací komorou, která se nachází na Ústavu fyzikálního inženýrství. Model byl vytvořený v programu *Autodesk Inventor*.

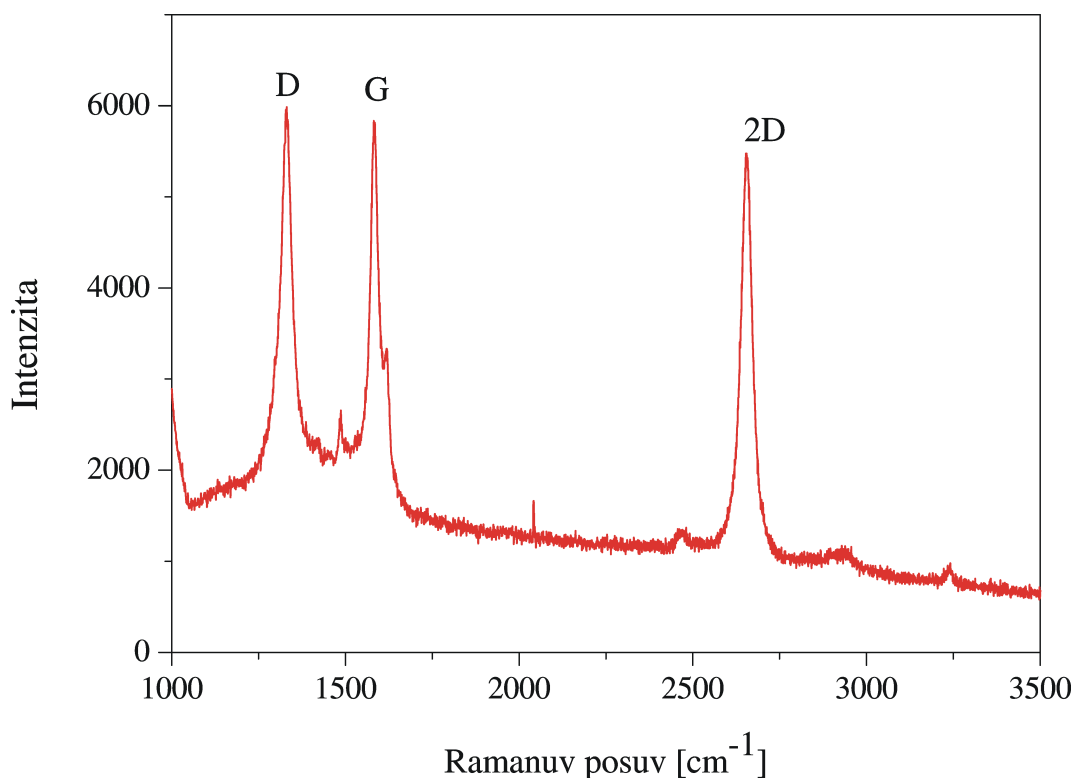
4 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

Hlavním cílem této práce bylo dosažení změny elektrických vlastností grafenu vlivem depozice Ga atomů na povrch grafenové vrstvy. Dále byl studován vliv atomárního vodíku na elektrické vlastnosti grafenové vrstvy.

4.1 Ramanova spektroskopie

Pro vyhodnocení kvality grafenové vrstvy bylo provedeno měření Ramanova spektra užitím optického zařízení Ústavu kondenzovaných látek Masarykovy univerzity v Brně.

Ramanův spektrometr byl pro měření nastaven na laser o vlnové délce 515 nm a byla jím dokázána přítomnost grafenu z přítomnosti píků D,G a 2D, a také z tvaru 2D píku (Obr. 4.1).



Obr. 4.1: Měření Ramanova spektra pro důkaz přítomnosti grafenové vrstvy.

4.2 Měření transportu nábojů v grafenu pokrytém Ga atomy

Veškerá měření byla provedena na vzorcích sestávající se z CVD grafenové vrstvy přenesené na substrát pokrytý SiO_2 , na kterém byly pomocí laserového litografu připraveny zlaté kontakty (Odst. 3.1). Při realizaci samotného měření často docházelo k „prosakování“ elektronů přes izolační SiO_2 vrstvu. „Prosakováním“ by mohl být při měření vlivem vysokého proudu poškozen „*lock-in*“ zesilovač. Z tohoto důvodu byl každý vzorek přeměřován multimetrem, kdy byl měřen odpor mezi povrchem a hradlovou elektrodou. Byl-li odpor nekonečný, vzorek se mohl použít pro měření. Veškerá měření byla provedena postupem popsáním v Odst. 3.2.

4.2.1 Vzorek č. 1

Vzorek byl přilepen k expandéru a nakontaktován k nosiči vzorku. Pro vkládání vzorku do UHV nebylo využito zakládací komory, ale měřicí aparatura byla přímo vložena do hlavní komory (Obr. 3.10). Hlavní komora byla čerpána kombinací turbo-molekulární vývěvy (TMP) a rotační vývěvy. Po teplotním odplynění bylo v komoře dosaženo základního tlaku 6×10^{-7} Pa.

Měření elektrických vlastností bylo provedeno hned po vyčerpání komory. Poté byl vzorek žíhán při teplotě 150°C po dobu 30 minut. Ohřevem byla z povrchu vzorku desorbována voda a nečistoty (zejména zbytky PMMA). K úplnému vyčištění a rekonstrukci grafenové vrstvy by mělo dojít až při teplotě 300°C , která je ovšem pro cínem pájené expandéry příliš vysoká. Po zahřátí a opětovném vychladnutí byly opět měřeny elektrické vlastnosti.

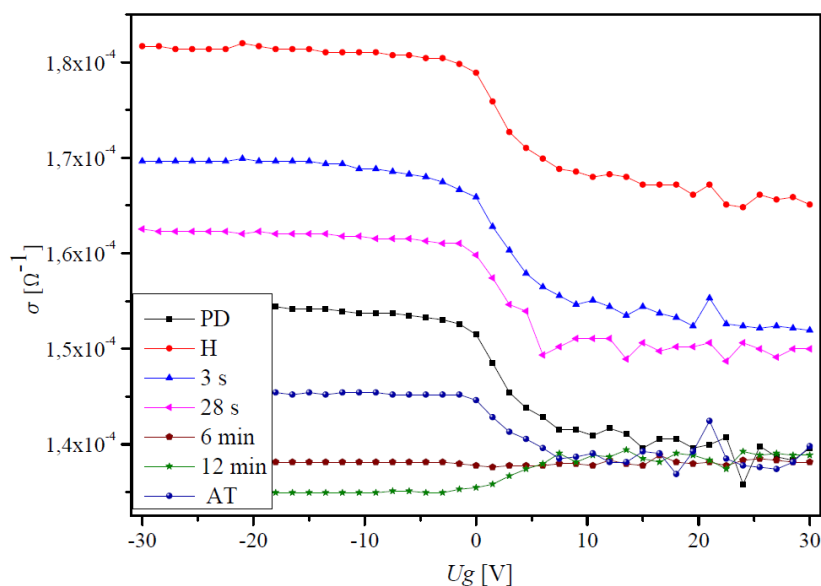
Před depozicí galia byla efuzní cela odplyněna a během depozice byla nastavena na následující parametry:

- tok částic: 30 nA,
- napětí na kalíšku: 800 V,
- proud procházející wolframovým vláknem: 2,48 A,
- emise elektronů dopadajících na kalíšek: 24,8 mA.

Během časového intervalu bylo deponováno galium na povrch vzorku. Po přerušení toku částic byla měřena změna elektrických vlastností grafenu. Tento proces byl několikrát opakován. Veškerá měření v UHV probíhala za tlaku $\approx 1,2 \times 10^{-5}$ Pa a za teploty $\approx 50^\circ\text{C}$.

Z naměřených hodnot odporu byla spočtena vodivost (Rov. 3.5) a závislost vodivosti na hradlovém napětí je zobrazena na Obr. 4.2. Z důvodu přehlednosti grafu bylo vybráno pouze několik měření, kdy jednotlivá data byla spojena křivkou pro

lepší vedení oka. Proložením dat přímkou v místě největšího sklonu byla spočtena mobilita nosičů náboje (viz Tab. 4.1).



Obr. 4.2: Závislost vodivosti grafenové vrstvy na hradlovém napětí. V popisce PD značí měření před depozicí gallia, H po žíhání vzorku na 150 °C, časové úseky udávají informace o době depozice gallia, která předcházela měření, a AT je měření po opětovném zavzdušnění komory. Zobrazena jsou pouze některá data z důvodů přehlednosti grafu.

Z naměřených dat lze vidět, že žíháním vzorku klesl jeho odpor, což je opačný jev, než který byl již dříve pozorován [33]. I po desorbci vody je grafenová vrstva stále p-dopována. Změna elektrických vlastností může být způsobena podložní vrstvou SiO₂ [45].

Po šesti minutách depozice atomů gallia byla naměřena téměř konstantní závislost odporu na napětí U_g (Obr. 4.2 - hnědá křivka). Zde dochází ke změně p-dopování na n-dopování grafenové vrstvy. Další depozicí gallia byla tato domněnka potvrzena a naměřeno n-dopování grafenové vrstvy. Zajímavostí je, že následným zavzdušněním komory došlo opět k p-dopování grafenové vrstvy. Po zavzdušnění může dojít k oxidaci nadeponované Ga vrstvy a tím k potlačení n-dopování.

Při měření prvního vzorku nebylo pozorováno žádné maximum odporu v závislosti na hradlovém napětí („Diracův bod“ [1]). To může být způsobeno nedostatečným rozsahem měření, případně prosakujícím proudem přes vrstvu SiO₂.

Hodnoty mobility nosičů náboje se dalece liší od experimentálně zjištěným hodnotám pro CVD grafenovou vrstvu na SiO₂ substrátu. Mobilita nosičů náboje takových vrstev nabývá hodnot 500 – 10000 cm²/Vs [44].

Doba depozice [s]	μ [cm ² /Vs]
0 (PD)	-165
0 (H)	-145
3	-143
13	-148
28	-140
60	-132
180	-53
360	-10
540	37
720	42
720 (AT)	-89

Tab. 4.1: Vypočítané hodnoty mobility nosičů náboje μ pro různé doby depozice atomů gallia na povrch grafenové vrstvy.

4.2.2 Vzorek č. 2

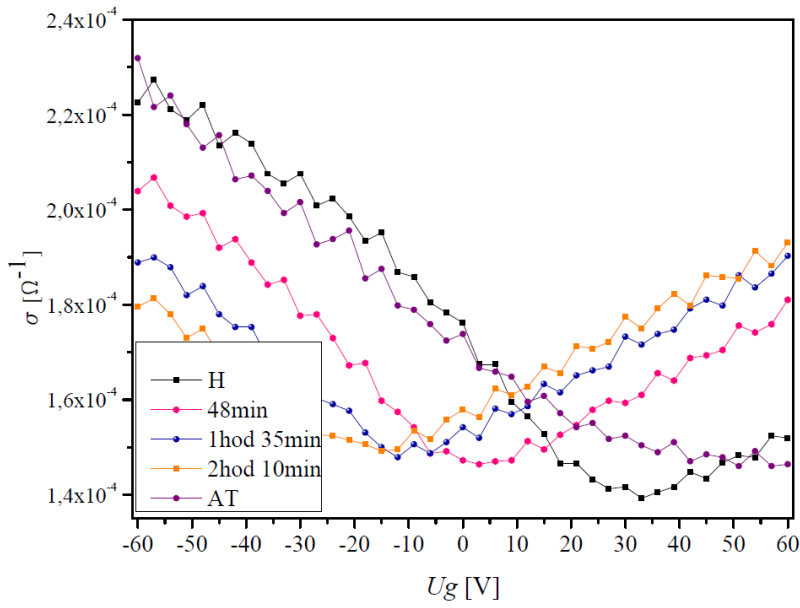
Druhý vzorek byl měřen stejným způsobem jako první. Při testování odporu vrstvy SiO₂ byl ovšem naměřen nekonečný odpor, a tak bylo možné zvětšit rozsah hradlového napětí od -60 V do 60 V. Nastavení parametrů efúzní cely pro depozici bylo stejné jako při měření prvního vzorku. Byla pouze provedena korekce polohy vzorku vzhledem k atomárnímu svazku.

Zahřívání vzorku expandérem bylo provedeno tentokrát na teplotu 175 °C po dobu 40 minut. Měření druhého vzorku proběhla za tlaku $\approx 1,1 \times 10^{-5}$ Pa a teploty ≈ 43 °C. Nedopatřením ovšem došlo ke změně frekvence na ”*lock-in*” zesilovači z $1,333$ kHz na $13,33$ Hz, z toho důvodu jsou naměřená data opatřena šumem.

Z naměřených hodnot odporu byla opět spočtena vodivost (Rov. 3.5), a závislost vodivosti na hradlovém napětí je zobrazena na Obr. 4.3. Z těchto dat je zřejmá hodnota Diracových bodů (DP). Proložením dat přímkou v místě největšího sklonu byla opět spočtena mobilita nosičů náboje (Tab. 4.2). Z přítomnosti Diracových bodů byla rovněž spočítána změna koncentrace nosičů náboje vzhledem k Diracově bodě čisté grafenové vrstvy ($U_g = 0$ V). Rovněž byla spočítána změna koncentrace nosičů náboje vzhledem k prvnímu, námi naměřenému, Diracovu bodu (Tab. 4.2).

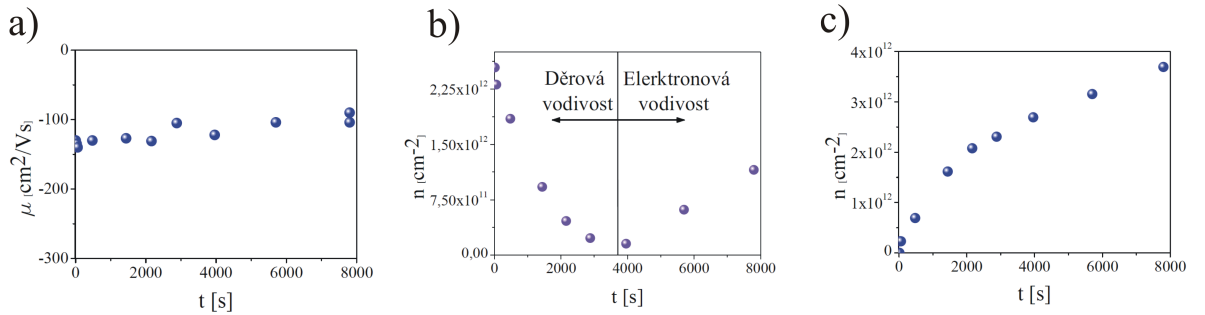
Z naměřených hodnot lze vidět posuv Diracova bodu až do n-dopování grafenové vrstvy. Po zavzdušnění měřicí komory byl opět pozorován přeskok do p-dopování.

Lze rovněž vidět, že mobilita nosičů náboje je konstantní (Obr. 4.4 a)). Dále vykreslením závislosti absolutní hodnoty koncentrace nosičů náboje grafenu na době depozice Ga atomů lze vidět přechod mezi p-dopováním a n-dopováním grafenové



Obr. 4.3: Závislost vodivosti grafenové vrstvy na hradlovém napětí. V popisce H značí měření po žíhání vzorku na 150 °C, časové úseky udávají informace o době depozice gallia, která předcházela měření, a AT je měření po opětovném zavzdušnění komory.

vrstvy. Dochází k poklesu koncentrace děr a následně nárůstu koncentrace elektronů (Obr. 4.4 b)). Také lze z nárůstu koncentrace nosičů náboje na době depozice Ga atomů usuzovat, že existuje limitní mez dopování (Obr. 4.4 c)).



Obr. 4.4: a) Zobrazení mobility náboje, b) absolutní hodnoty koncentrace nosičů náboje grafenu, c) hodnoty koncentrace nosičů náboje přidanych galliem v závislosti na době depozice Ga atomů.

Doba depozice [s]	DP [V]	μ [cm ² /Vs]	$n/10^{12}$ [cm ⁻²] (0 V)	$n/10^{12}$ [cm ⁻²] (33 V)
0 (H)	33	-130	2,54	0,00
4	33	-130	2,54	0,00
15	33	-135	2,54	0,00
30	30	-135	2,31	-0,23
60	30	-140	2,31	-0,23
480	24	-130	1,85	-0,69
1440	12	-127	0,92	-1,62
2160	6	-131	0,46	-2,08
2880	3	-105	0,23	-2,31
3960	-2	-122	-0,15	-2,69
5700	-8	-104	-0,62	-3,16
7800	-15	-104	-1,15	-3,69
7800 (AT)	60	-90	4,62	2,08

Tab. 4.2: Hodnoty Diracových bodů, vypočítané hodnoty mobility nosičů náboje μ (znaménko - značí mobilitu elektronů) a vypočítané změny koncentrace nosičů náboje n (znaménko - značí koncentraci elektronů) pro různé doby depozice atomů gallia na povrch grafenové vrstvy. Hodnota napětí v závorce udává polohu Diracova bodu, k níž byly jednotlivé koncentrace počítány.

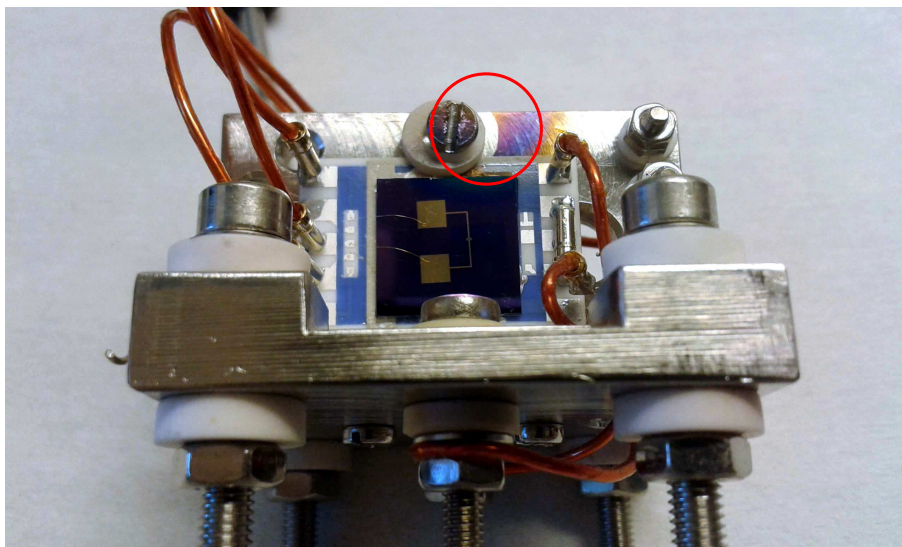
4.2.3 Vzorek č. 3

Třetí vzorek byl měřen stejným způsobem jako první a druhý. Při testování odporu vrstvy SiO₂ byl také naměřen nekonečný odpor (v rámci měřicích schopností multimetru), a tak bylo stále možné měřit v rozsahu hradlového napětí od -60 V do 60 V. Nastavení parametrů efúzní cely pro depozici bylo ovšem rozdílné:

- tok částic: 10 nA,
- napětí na kalíšku: 800 V,
- proud procházející wolframovým vláknem: 2,45 A,
- emise elektronů dopadajících na kalíšek: 19 mA.

Změna byla provedena také u nastavení výšky manipulátoru, který byl posunut o 10 mm směrem nahoru. Nutnost posunutí vycházela ze znalosti polohy galiového svazku při předchozím měření (Obr. 4.5). Dosažený základní tlak v komoře nabýval hodnoty opět v řádu 10⁻⁷ Pa.

Zahřívání vzorku expandérem bylo provedeno na teplotu 150 °C po dobu 40 minut. Měření druhého vzorku proběhla za tlaku $\approx 4,1 \times 10^{-6}$ Pa a za teploty $\approx 45^\circ\text{C}$. Nyní nabývala frekvence na "lock-in" zesilovači hodnoty 1,333 kHz.

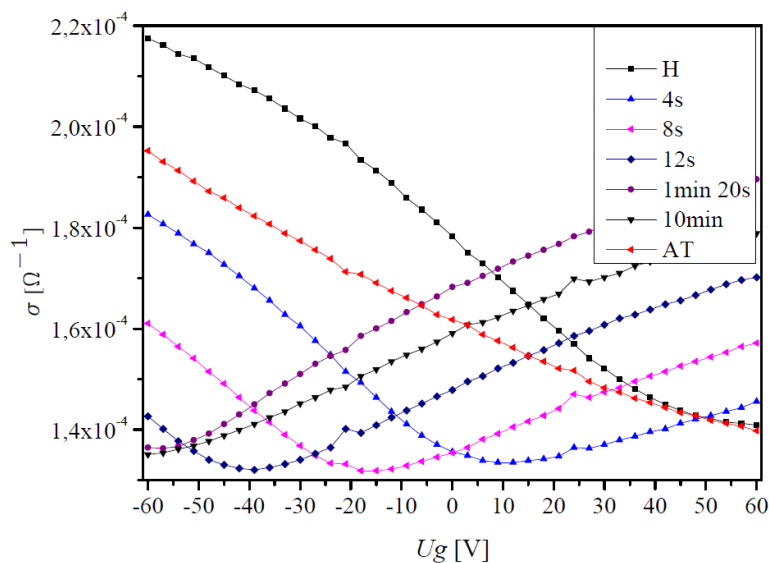


Obr. 4.5: Zobrazení stopy galliového svazku na nosiči vzorku měřicí aparatury. Stopa je zvýrazněna červenou barvou a její centrum je vzdáleno od vrstvy grafenu o 10 mm.

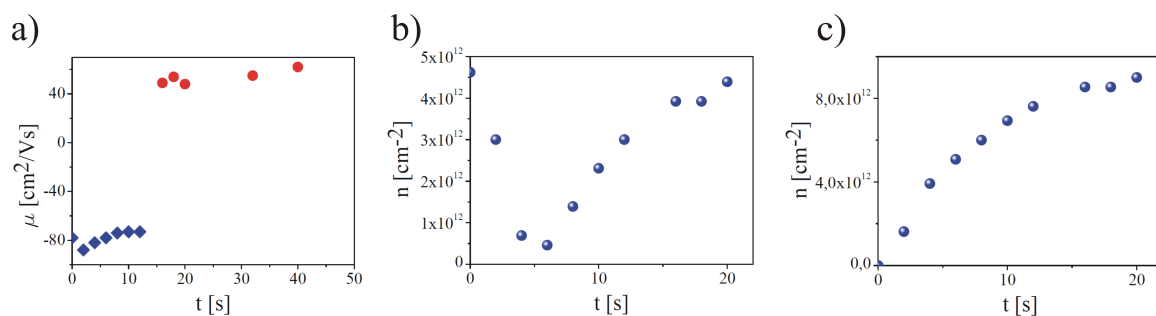
Na Obr. 4.6 jsou zobrazena naměřená data a v Tab. 4.2 jsou zobrazeny hodnoty Diracových bodů (DP). Z odporu je spočtena vodivost (Rov. 3.5) a závislost vodivosti na hradlovém napětí je zobrazena na Obr. 4.6. Proložení dat přímkou v místě největšího sklonu byla opět spočtena mobilita nosičů náboje (Tab. 4.2). Z přítomnosti Diracových bodů byla rovněž spočítána změna koncentrace nosičů náboje vzhledem k Diracově bodě čisté grafenové vrstvy ($V_g = 0$ V). Rovněž byla spočítána změna koncentrace nosičů náboje vzhledem k prvnímu, námi naměřenému, Diracovu bodu (Tab. 4.3).

Z naměřených hodnot lze opět vidět posuv Diracova bodu až do n-dopování grafenové vrstvy, čímž se nám potvrdily výsledky získané předchozím měřením. Po zavzdušnění měřicí komory byl opět pozorován přeskok do p-dopování.

Lze rovněž vidět, že mobilita nosičů náboje je konstantní, a to pro díry i pro elektrony (Obr. 4.4 a)). Dále vykreslením závislosti absolutní hodnoty koncentrace nosičů náboje grafenu na době depozice Ga atomů lze vidět přechod mezi p-dopováním a n-dopováním grafenové vrstvy. Dochází k poklesu koncentrace děr a následně nárůstu koncentrace elektronů (Obr. 4.4 b)). Také lze z nárůstu koncentrace nosičů náboje na době depozice Ga atomů usuzovat, že existuje limitní mez dopování (Obr. 4.4 c)).



Obr. 4.6: Závislost vodivosti grafenové vrstvy na hradlovém napětí. V popisce H značí měření po ohřevu vzorku na 150 °C, časové úseky udávají informace o době depozice gallia, která předcházela měření, a AT je měření po opětovném zavzdušnění komory.



Obr. 4.7: a) Zobrazení mobility náboje, b) absolutní hodnoty koncentrace nosičů náboje grafenu, c) hodnoty koncentrace nosičů náboje přidaných galliem, na době depozice Ga atomů.

4.2.4 Korekce toku částic

Rutherfordova spektroskopie (RBS) je metoda, která je schopna určit množství atomů na povrchu vzorku (Kap. 2.4). Nutnost využití této metody plyne z neznalosti množství deponovaných atomů gallia na povrch vzorku.

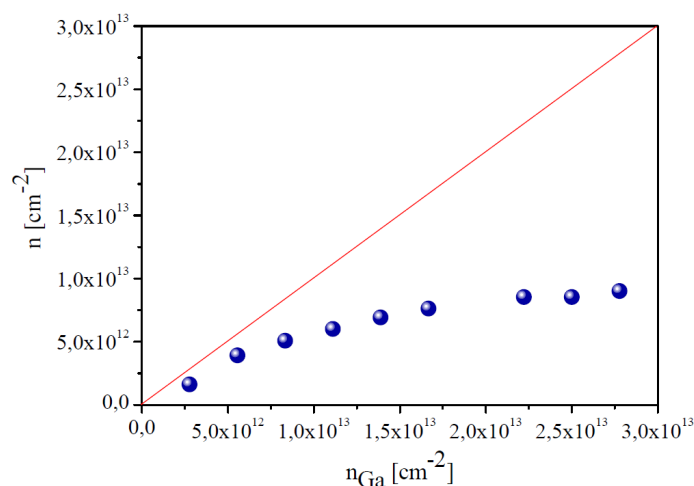
Byl vytvořen referenční vzorek z křemíkového vzorku, který byl vložen do UHV stejně jako vzorek při třetím měření. Depozice atomů gallia probíhala po dobu dvou hodin při stejném nastavení efúzní cely jako při třetím měření. Poté byl vzorek zaslán

Doba depozice [s]	DP [V]	μ [cm ² /Vs]	$n/10^{12}$ [cm ⁻²] (0 V)	$n/10^{12}$ [cm ⁻²] (33 V)
0 (H)	60	-78	4,62	0,00
2	39	-88	3,00	-1,62
4	9	-82	0,69	-3,92
6	-6	-78	-0,46	5,08
8	-18	-74	-1,39	-6,00
10	-30	-73	-2,31	-6,93
12	-39	-73	-3,00	-7,62
16	-51	49	-3,92	-8,54
18	-51	54	-3,92	-8,54
20	-57	48	-4,39	-9,00
32	-54	55	-4,16	-8,77
40	-54	62	-4,16	-8,77
80	-57	58	-4,39	-9,00
300	-60	47	-4,62	-9,23
600	-60	44	-4,62	-9,23
600 (AT)	-42	-90	4,62	0,00

Tab. 4.3: Hodnoty Diracových bodů, vypočítané hodnoty mobility nosičů náboje μ (znaménko - značí mobilitu elektronů) a vypočítané změny koncentrace nosičů náboje n (znaménko - značí koncentraci elektronů) pro různé doby depozice atomů gallia na povrch grafenové vrstvy.

na Universitu Johannese Keplera v Linzi, kde byla detekce pomocí RBS provedena.

Na Obr. 4.8 je zobrazena závislost koncentrací nosičů náboje přidaných atomy gallia do grafenové vrstvy na koncentraci atomů gallia na povrchu grafenu. Z naměřené závislosti je patrné, že s rostoucím počtem atomů gallia na povrchu nejprve roste počet elektronů, který se ovšem blíží k saturační hodnotě. Po dvou sekundách depozování atomů gallia je koncentrace atomů gallia asi dvojnásobná, než koncentrace elektronů přidaných atomy gallia. Toto zjištění odpovídá teoretickým výpočtům [46].



Obr. 4.8: Závislost koncentrace nosičů náboje přidávaných atomů galia do grafenové vrstvy na koncentraci nosičů atomů galia na povrchu grafenu (pro Diracův bod $U_g = 60$).

4.3 Depozice atomárního vodíku na povrch grafenu

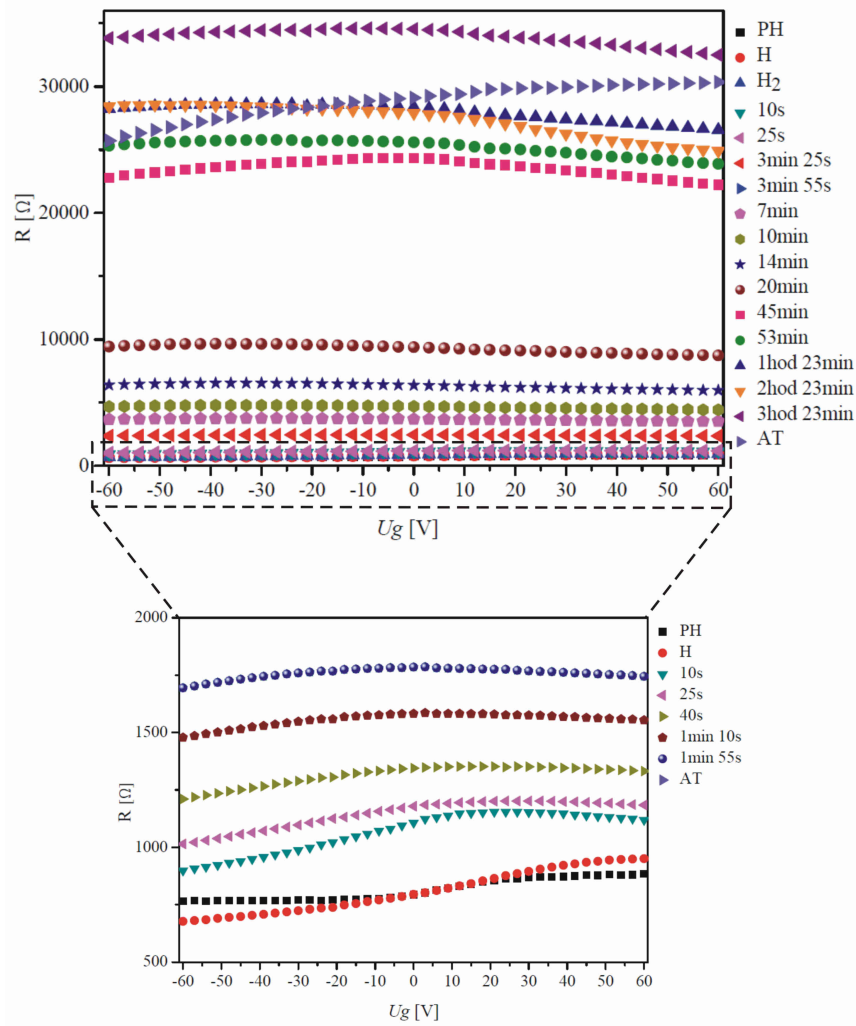
V rámci této práce byla také provedena depozice atomárního vodíku na grafenovou vrstvu. K tomuto účelu byl využit termální disociační zdroj atomárního vodíku (Odst. 2.3.1). Elektrické vlastnosti grafenu byly měřeny stejným způsobem jak je popsáno v Odst. 4.2. Rozsah hradlového napětí byl nastaven od -60 V do 60 V. Nastavení parametrů zdroje atomárního vodíku bylo následující:

- proud procházející vláknem: $2,6$ A,
- napětí na kapiláře: 1800 V,
- emise elektronů: 20 mA.

Základní tlak v měřicí komoře byl v řádu 10^{-7} Pa, nicméně veškerá měření v podmínkách UHV proběhla v atmosféře molekulárního vodíku za tlaku $4,5 \cdot 10^{-5}$ Pa (při teplotě 40 °C). Tento tlak byl udržován konstantním proudem molekul vodíku, který nijak neovlivňoval elektrické vlastnosti grafenové vrstvy.

Na Obr. 4.9 jsou zobrazena naměřená data pro různé doby vystavení vzorku toku atomů H.

Z grafu lze vyčíst, že depozicí atomárního vodíku dochází k posuvu Diracova bodu do nulového hradlového napětí. Tento jev by mohl být způsoben čištěním grafenové vrstvy atomárním vodíkem. Dále dochází k rapidnímu nárůstu odporu grafenu. To je vysvětlováno navázáním vodíkových atomů na uhlíkové. Vytváří se σ vazba mezi vodíkem a uhlíkem, a v grafenu se sp^2 hybridizace mění na sp^3 hybridi-

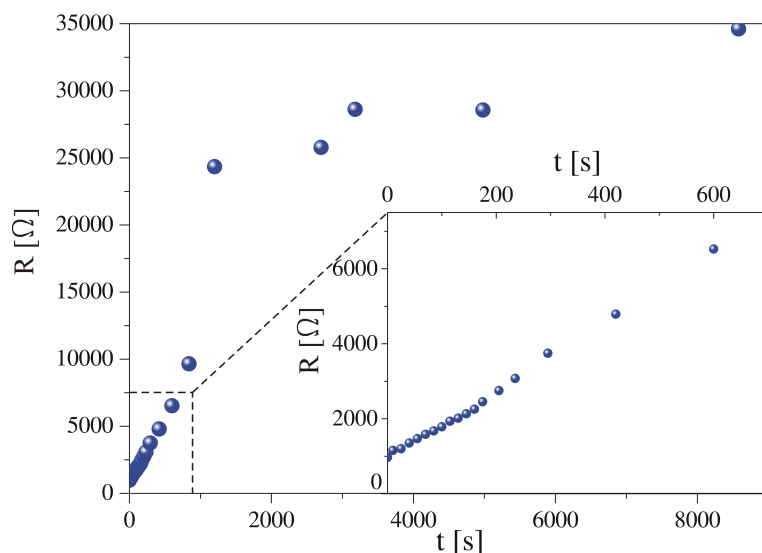


Obr. 4.9: Závislost odporu grafenové vrstvy na hradlovém napětí. V legendě PH zamená měření před zahřátím vzorku, H po zahřátí vzorku, H_2 nanášení molekul vodíku na povrch, jednotlivé časy značí dobu depozice atomárního vodíku a AP znamená měření po opětovném zavzdušnění. Ve spodní části obrázku je zobrazen posun Diracova bodu do nulového hradlového napětí, kterého bylo dosaženo během krátké doby od začátku depozice atomárního vodíku.

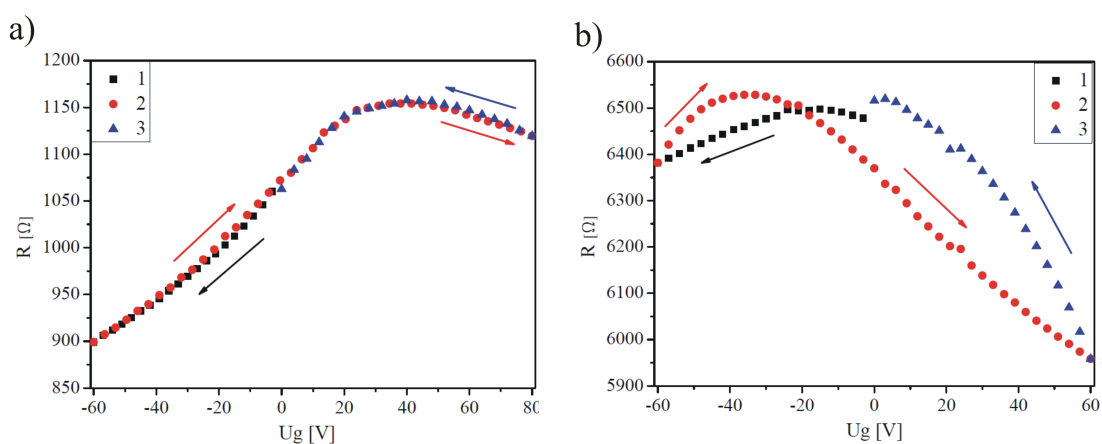
zaci a vrstva grafenu se stává elektrickým izolantem [47]. Zobrazíme-li závislost maximální hodnoty odporu na době depozice atomárního vodíku (Obr. 4.10) , vidíme, že odpor narůstá, ale rychlost růstu odporu se zmenšuje a maximální odpor se blíží k určité saturační hodnotě. V grafu lze rovněž pozorovat posun Diracova bodu do záporných hodnot hradlového napětí, což je ale způsobeno hystezí během měření (Obr. 4.11). Pravděpodobně dochází k nabíjení nově vzniklé grafenové izolační vrstvy

při měření jejích elektrických vlastností. Pokud se mezi depozicí a měřením čekalo dostatečně dlouhou dobu, vždy došlo k vrácení Diracova bodu zpět do hodnoty nulového hradlového napětí.

Měření začíná postupným poklesem hradlového napětí do záporného maxima (křivka č. 1), následuje postupný růst do kladného maxima (křivka č. 2) a nakonec dochází k postupnému poklesu do nulového hradlového napětí (křivka č. 3), viz Obr. 4.11.



Obr. 4.10: Závislost odporu grafenové vrstvy na době depozice atomárního vodíku.



Obr. 4.11: Projev hystereze při delší době depozice atomárního vodíku. a) Doba depozice 10 s, b) doba depozice 14 min.

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo prostudovat problematiku depozice částic na povrch grafenu. Dále navrhnout měřicí aparaturu pro měření elektrických vlastností v podmínkách UHV a provést měření změny elektrických vlastností grafenové vrstvy vyvolané depozicí atomů gallia.

První část je teoreticky založena a jsou zde popsány vlastnosti grafenu a jeho výroba. Dále jsou zde popsány jednotlivé metody pro měření a tvorbu struktur. Poznatky z této části jsou později aplikovány při experimentech.

Druhá část pojednává o přípravě vzorků a způsobu jejich analýzy, která byla použita v rámci této práce. V rámci této části byl také proveden návrh měřicí aparatury pro měření v UHV podmínkách, která byla na základě přiložené 2D dokumentace sestavena. Dále je zde popis nového typu expandéru, který byl v této práci využíván. Z důvodů tavení cínových kontaktů bude v brzké budoucnosti vypracován nový návrh s využitím jiných materiálů.

Poslední sekce popisuje výsledky změny elektrických vlastností grafenu v závislosti na množství deponovaných atomů gallia, kterých bylo dosaženo v rámci této práce. Hlavní komplikací pro tato měření byl nedostatečně velký odpor SiO_2 vrstvy, kdy mnoho vzorků bylo nepoužitelných pro naše měření. Zvyšováním koncentrace atomů gallia byl pozorován posuv Diracova bodu do n-dopování. Data naměřená v této kapitole mohou být zajímavá z hlediska aplikace grafenu jako senzor plynu, nebo jako velmi citlivý indikátor atomů gallia.

Závěrem byla také provedena měření grafenové vrstvy pokryté nadeponovanými atomy vodíku, kdy byla pozorována pasivace grafenové vrstvy a vznik izolační vrstvy.

LITERATURA

- [1] Geim, A. K., Novoselov, K. S.: *The rise of graphene*. Nature MAterials, **2007**, Vol. 446, p. 60-63.
- [2] *Beilstein journal of organic chemistry*[online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupný z WWW: <http://www.beilstein-journals.org/bjoc/home/home.htm>.
- [3] Srivastava, A. K.: *Organic chemistry made simple*. New Age International **2007**.
- [4] Grégr, J.: *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku*. Technická Univerzita v Liberci **2004**.
- [5] Geim, A. K., Novoselov, K. S.: *Two-dimensional atomic crystals*. PNAS, **2005**, Vol. 102, p. 1451-1453.
- [6] Wallace, P. R.: *The Band Theory of Graphite*. Physical Review, **1947**, Vol. 71, p. 622-634.
- [7] Mermin, N. D.: *Crystalline order in two dimensions*. Physical Review, **1968**, Vol. 176, p. 250-254.
- [8] Novoselov, K. S., Geim, A. K., et al.: *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, **2004**, Vol. 306, p. 666-669.
- [9] Meyer, J. C., et al.: *The structure of suspended graphene sheets*. Nature, **2007**, Vol. 446, p. 60-63.
- [10] Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Zande, A. M., McEuen, P. L.: *Mechanical properties of suspended graphene sheets*. Journal of Vacuum Science Technology B, **2007**, Vol. 25, p. 2558-2561.
- [11] Ando, T.: *The electronic properties of graphene and carbon nanotubes*. NPG ASIA MATERIALS, **2009**, Vol. 1, p. 17-21.
- [12] Procházka, P.: *Příprava grafenu metodou CVD*. [Diplomová práce], VUT Brno, FSI, ÚFI, **2012**.
- [13] Kusmartsev, F. V., Wu, W. M., Pierpoint, M. P., Yung, K. C.: *Application of Graphene within Optoelectronic Devices and Transistors*. Applied Spectroscopy and the Science of Nanomaterials, **2014**.
- [14] Castro Neto, A., Peres, N., Novoselov, K. S., Geim, A.: *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, **2009**, vol. 109.

- [15] Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Geim, A.: *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*. Nature physics, **2006**, vol. 2, p. 620-625.
- [16] Horáček, M.: *Návrh atomárního zdroje uhlíku pro přípravu grafenových vrstev v podmínkách UHV*. [Bakalářská práce], VUT Brno, FSI, ÚFI, **2013**.
- [17] Denis, P. A.: *Chemical Reactivity and Band-Gap Opening of GrapheneDoped with Gallium, Germanium, Arsenic, and SeleniumAtoms*. ChemPhysChem, **2014**, vol. 15, p. 3994-4000.
- [18] Yu, Y. J., Zhao, Y., Ryu, S., Brus, L. E., Kim, K. S., Kim, P.: *Tuning the graphene work function by electric field effect*. Nano Letters, **2009**, vol. 9, p. 3430-3434.
- [19] Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A.: *Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial*. Angewandte Chemie, **2009**, vol. 48, p. 7752-7777.
- [20] Leenaerts, O., Partoens, B., Peeters, F. M.: *Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study*. Physical Review B, **2008**, vol. 77, p. 12-15.
- [21] Ren, Y., Shanshan, Ch., Weiwei, C., Zhu, Y., Zhu, Ch., Ruoff, R. S.: *Controlling the electrical transport properties of graphene by in situ metal deposition*. Applied Physics Letters, **2010**, vol. 97.
- [22] Wu, Y., Jiang, W., Ren, Y., Cai, W., Lee, W. H., Li, H., Piner, R. D., Pope, C. W., HAO, Y., Ji, H., Kang, J., Ruoff, R. S.: *Tuning the Doping Type and Level of Graphene with Different Gold Configurations*. Small, **2012**, vol. 8, p. 3129-3136.
- [23] Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Zepeda, F. R., Ye, R., Samuel, E., L. G., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., Tour, J. M.: *Laser-induced porous graphene films from commercial polymers*. Nature Communications, **2014**.
- [24] Jayasena, B., Subbiah, S.: *A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes*. Nanoscale Research Letters, **2011**, vol. 6.
- [25] Eigler, S., Heim, M. E., Grimm, S., Hofman, P., Kroener, W., Geworski, A., Dotzer, Ch., Röckert, M., Xiao, J., Papp, Ch., Lytken, O., Steinrück, H. P., Müller, P., Hirsch, A.: *Wet Chemical Synthesis of Graphene*. Advanced Materials, **2013**, vol. 25, p. 3583-3587.

- [26] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitiskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M.: *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, **2009**, vol. 458, p. 872-877.
- [27] Aristov, V. Y., Urbanik, G., Kummer, K., Vyalikh, D. V., Molodtsova, O. V., Preobrajenski, A. B., Zakharov, A. A., Hess, Ch., Hänke, T., Bücher, B., Vobornik, I., Fujii, J., Panaccione, G., Ossipyan, Y. A., Knupfer, M.: *Graphene Synthesis on Cubic SiC/Si Wafers. Perspectives for Mass Production of Graphene-Based Electronic Devices*. Nano Letters, **2010**, vol. 10, p. 992-995.
- [28] Blake, P., Hill, E. W., Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J., Geim, A. K.: *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, **2007**, vol. 91.
- [29] Blake, P., Hill, E. W., Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J., Geim, A. K.: *Demonstrating the Capability of the High-Performance Plasmonic Gallium Graphene Couple*. ACS Nano, **2014**, vol. 8, p. 3031-3041.
- [30] Mareš, P.: *Deposition of Ga and GaN nanostructures on silicon and graphene substrate*. [Diplomová práce], VUT Brno, FSI, ÚFI, **2014**.
- [31] Casiraghi, C., Pisana, S., Novoselov, K. S., GEim, A. K., Ferrari, A. C.: *Raman fingerprint of charged impurities in graphene*. Applied Physics Letters, **2007**, vol. 91.
- [32] Ferrari, A. C.: *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, **2007**, vol. 143, p. 47-57.
- [33] Hulva, J.: *Příprava a charakterizace elektrických vlastností CVD grafenových monokrystalů*. [Diplomová práce], VUT Brno, FSI, ÚFI, **2014**.
- [34] Arthur, J. R.: *Molecular beam epitaxy*. Surface Science, **2002**, vol. 500, p. 189-217.
- [35] Venables, J. A.: *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, Cambridge, **2000**.
- [36] Dámková, J.: *Sekvenční růst GaN nanokrystalů na substrát SiO₂ modifikovaný metodou FIB*. [Bakalářská práce], VUT Brno, FSI, ÚFI, **2013**.
- [37] Mach, J.: *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (Atomární a iontové svazkové systémy)*. [Dizertační práce], VUT Brno, FSI, ÚFI, **2009**.

- [38] Mayer, M.: *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Germany **2003**.
- [39] Clariant: *AZ 1500 Series* . Standard Photoresists, Product Data Sheet.
- [40] Sigma-Aldrich: *PGMEA*. Material Safety Data Sheet, **2013**.
- [41] Cheng, Z., Zhou, Q., Wang, Ch., Li, Q., Wang, Ch., Fang, Y.: *Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices*. Nano Letters, **2011**, vol. 11, p. 767-771.
- [42] Ihn, T.: *Semiconductor Nanostructures*. Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [43] Kittel, Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha **1985**.
- [44] Petrone, N., Dean, C. R., Meric, I., Zande, A. M., Huang, P. Y., Wang, L., Muller, D., Shepard, K. L., Hone, J.: *Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene with Electrical Performance of Exfoliated Graphene*. Nano Letters, **2012**, vol. 12, p. 2751-2756.
- [45] Kang, Y. J., Kang, J., Chang, K. J.: *Electronic structure of graphene and doping effect on SiO₂*. Physical Review B, **2008**, vol. 78.
- [46] Abubakar, S., Rahman, Md. M., Abdullahi, Y. Z., Zainuddin, H., Muhida, R., Setiyanto, H.: *Effect of Gallium and Arsenide Adsorbed on Graphene: A First-Principles Study on Structural and Electronic Properties*. American Scientific Publishers, **2013**, vol. 1, p. 1-8.
- [47] Ao, Z. M., Peeters, F. M.: *Electric field: A catalyst for hydrogenation of graphene*. Applied Physics Letters, **2010**, vol. 96.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

- $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ Bazální vektory reálné mřížky.
- $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ Jednotkové vektory reálné mřížky.
- $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ Bazální vektory reciproké mřížky.
- a Vzdálenost mezi nejbližšími atomy uhlíku v grafenu.
- \mathbf{n} Jednotkový vektor kolmý na rovinu $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$.
- k_x, k_y Vlnová čísla reciprokého prostoru ve směru souřadných os.
- v_f Fermiho rychlost.
- \hbar Redukovaná Planckova konstanta.
- p Hybnost částic.
- e Náboj elektronu.
- U_g Hradlové napětí.
- n Koncentrace nosičů náboje.
- μ Mobilita nosičů náboje.
- ϵ_0 Permittivita vakua.
- ϵ_r Relativní permittivita.
- CVD Depozice z plynné fáze (*Chemical Vapor Deposition*).
- UHV Ultravysoké vakuum (*Ultra High Vacuum*).
- MFC Počítačem řízený ventil (*Mass Flow Controller*).
- MBE Molekulární svazková epitaxe (*Molecular Beam Epitaxy*).
- RBS Rutherfordova spektroskopie (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*).
- PMMA Polymethylmethakrylát (*Polymethylmethacrylate*).
- IPA Izopropylalkohol (*Isopropyl Alcohol*).
- FET Tranzistor řízený elektrickým polem (*Field-Effect Transistor*).
- TMP Turbomolekulární vývěva (*Turbomolecular Pump*).

PŘÍLOHY

Přílohy na CD

- DP-Piastek.pdf - elektronická verze bakalářské práce. Zdrojový kód systému L^AT_EX .
- Kompletní výkresová dokumentace.